Институт экологии Волжского бассейна Российской академии наук – филиал государственного бюджетного учреждения науки «Самарский федеральный исследовательский центр Российской академии наук»

На правах рукописи

УЛЬЯНОВА ДАРЬЯ МИХАЙЛОВНА

ОСОБЕННОСТИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химически наук, ведущий
научный сотрудник ИЭВБ РАН –
филиала Самарского НЦ РАН
Розенцвет Виктор Александрович

Самара – 2025

Оглавление

Введение 5
Глава 1 Закономерности катионной полимеризации сопряженных диеновых углеводородов (Литературный обзор) 11
1.1 Анализ литературных данных середины и конца XX века, посвященных изучению процесса катионной полимеризации 1,3-диенов. 11
1.1.1 Катионная полимеризация бутадиена 12
1.1.2 Катионная полимеризация изопрена 14
1.1.3 Катионная полимеризация пентадиена 16
1.2 Современные представления о закономерностях и механизме процессов катионной полимеризации 1,3-диенов 22
1.2.1 Катионная полимеризация 1,3-диенов под действием кислот Льюиса в сочетании с протонодонорными инициаторами 23
1.2.2 Полимеризация 1,3-диенов под действием систем на основе относительно «слабых» кислот Льюиса 31
1.2.3 Полимеризация 1,3-диенов под действием систем на основе кислот Льюиса в сочетании с алкилгалогенидами различного строения 34
1.2.4 Современные представления о строении макромолекул полидиенов, синтезированных методом катионной полимеризации 42
Глава 2 Экспериментальная часть 61
2.1 Характеристики исходных реагентов. 61
2.1.1 Мономеры 61
2.1.2 Растворитель 61
2.1.3 Компоненты инициирующих систем 62
2.2 Методика проведения экспериментов по катионной полимеризации 1,3-диенов 63
2.2.1 Проведение процесса полимеризации бутадиена 63
2.2.2 Проведение процесса полимеризации изопрена или пентадиена 64
2.3 Методы исследования полимеров 64

2.3.1 Определение содержания нерастворимой фракции и молекулярных характеристик полимеров 64
2.3.2 Определение ненасыщенности и строения полимерной цепи синтезированных полидиенов 65
2.3.3 Термомеханические характеристики полидиенов 66
2.3.4 Пленкообразующие свойства полидиенов 67
3. Результаты и их обсуждение 68
3.1 Закономерности катионной полимеризации бутадиена под действием АОС в сочетании с алифатическими АГ различного строения 68
3.1.1 Катионная полимеризация бутадиена в присутствии систем, состоящих из диэтилалюминийхлорида ($AlEt_2Cl$) в сочетании с третичными АГ 69
3.1.2 Катионная полимеризация бутадиена в присутствии систем, состоящих из АОС и вторичных АГ 79
3.1.3 Катионная полимеризация бутадиена в присутствии систем, состоящих из $AlEt_2Cl$ в сочетании с первичными АГ 89
3.1.4 Строение полимерной цепи полибутадиенов, синтезированных под действием инициирующих систем АОС – алкилгалогениды 92
3.2 Закономерности катионной полимеризации изопрена под действием АОС в сочетании с алифатическими АГ различного строения 112
3.2.1 Катионная полимеризация изопрена в присутствии систем, состоящих из $AlEt_2Cl$ и третичных АГ 112
3.2.2 Катионная полимеризация изопрена в присутствии систем $AlEt_3$–ТБХ и $AlEtCl_2$–ТБХ 119
3.2.3 Катионная полимеризация изопрена в присутствии систем, состоящих из $AlEt_2Cl$ и вторичных или первичных АГ 120
3.2.4 Строение полимерной цепи полиизопренов, синтезированных под действием инициирующих систем АОС – АГ 123
3.3 Закономерности катионной полимеризации пентадиена под действием АОС в сочетании с вторичным алифатическим АГ – изопропилхлоридом .. 134
3.3.1 Влияние природы АОС и соотношения ИПХ к АОС 134

3.3.2 Влияние температуры на процесс катионной полимеризации пентадиена под действием системы $AlEt_2Cl$–ИПХ 138
3.3.3 Строение полимерной цепи полипентадиена, синтезированного под действием системы АОС–ИПХ..... 139
3.4 Общие черты, специфические особенности и предполагаемые механизмы процессов катионной полимеризации 1,3-диенов под действием инициирующих систем АОС – АГ 142
3.4.1 Стадия инициирования процессов катионной полимеризации 1,3-диенов под действием систем АОС – АГ..... 143
3.4.2 Стадия роста полимерной цепи 150
3.4.3 Стадии передачи растущей цепи на АГ 153
3.4.4 Стадия передачи растущей цепи на двойную связь полидиена 156
3.5 Практические аспекты работы..... 162
3.5.1 Пленкообразующие свойства синтезированных низкомолекулярных полимеров бутадиена 162
3.5.2 Использование синтезированных термопластичных полимеров изопрена в получении полимерных герметиков марки М 10.4.4 на основе бутилкаучука..164
Заключение..... 166
Список литературы 168
ПРИЛОЖЕНИЕ №1 182
ПРИЛОЖЕНИЕ №2 187

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Сопряженные диеновые углеводороды, например, бутадиен или изопрен, широко используются в промышленности для получения высокомолекулярных эластомеров, термоэластопластов, жидких каучуков и других полимеров. При производстве полимеров сопряженных диенов (1,3-диенов) применяются методы радикальной, анионной или ионно-координационной полимеризации, исследованию которых посвящено значительное количество публикаций. Значительно меньшее внимание в литературе уделено изучению процессов катионной полимеризации 1,3-диенов.

Известно, что характерной особенностью поли-1,3-диенов (*далее*, полидиенов), синтезированных методом катионной полимеризации, является их пониженная ненасыщенность, преимущественно 1,4-*транс*-структура полимерной цепи и относительно низкая молекулярная масса. В основу настоящей работы была положена научная гипотеза о том, что данные особенности строения «катионных» полидиенов могут быть успешно использованы для синтеза новых полимерных материалов, сочетающих высокие температуры стеклования и размягчения с относительно низкими молекулярными массами. Ближайшим аналогом таких материалов являются алифатические углеводородные смолы (АУС), которые производят в промышленности методом сополимеризации компонентов пиролизной фракции. Однако, ограниченность исходного сырья и сложная технология производства обуславливает высокую стоимость АУС. В нашей стране производство АУС отсутствует и значительное количество импортируется из-за рубежа.

В этой связи разработка нового подхода для получения твердых термопластичных полимеров с использованием реакции катионной полимеризации 1,3-диенов является **актуальной задачей**, особенно в свете решения задач импортозамещения.

Степень разработанности темы исследования. Большой вклад в изучение процессов катионной полимеризации 1,3-диенов внесли работы Долгоплоска Б.А., Короткова А.А., Рафикова С.Р., Берлина А.А., Пантуха Б.И.,

Монакова Ю.Б. и других отечественных ученых. По этой тематике известны современные труды зарубежных исследователей (Кеннеди Д., Пускас Ю., Перуш Ф., Костюк С.В. и др.).

Настоящая работа является логическим развитием многолетних работ, проводимых группой полимеризации Института экологии Волжского бассейна РАН – филиала Самарского НЦ РАН, направленных на фундаментальное исследование реакции катионной полимеризации 1,3-диенов, поиску высокоэффективных инициирующих систем и оптимальных условий проведения процесса, обеспечивающих получение полностью растворимых полимеров с заданными молекулярными и физико-химическими характеристиками.

Цель работы заключается в установлении общих закономерностей и характерных особенностей процессов катионной полимеризации бутадиена, изопрена и 1,3-пентадиена (*далее*, пентадиена) под действием алюминийорганических соединений (АОС) в сочетании с алифатическими алкилгалогенидами (АГ), а также определении оптимальных условий, обеспечивающих получение полностью растворимых твердых термопластичных полидиенов с высокими температурами стеклования и размягчения.

Для достижения цели необходимо решить четыре задачи:

1) установить возможность инициирования и подробно изучить процессы катионной полимеризации 1,3-диенов под действием инициирующих систем, состоящих из триэтилалюминия ($AlEt_3$), диэтилалюминийхлорида ($AlEt_2Cl$) или этилалюминийдихлорида ($AlEtCl_2$) в сочетании с третичными, вторичными или первичными АГ различного строения;
2) исследовать кинетические закономерности процессов полимеризации, особенности изменения молекулярных характеристик и ненасыщенности полидиенов в ходе полимеризации и определить для каждого мономера условия получения полностью растворимых полимеров;
3) определить структуру макромолекул синтезированных полидиенов, включая строение начальных и концевых звеньев, установить причины и

выявить оптимальные условия полимеризации, обеспечивающие синтез твердых термопластичных полимеров на основе 1,3-диенов;

4) провести поиск областей практического применения синтезированных полимеров, провести наработку и испытания опытной партии нового термопластичного полимера на основе изопрена.

Научная новизна диссертационной работы определяется тем, что в ней впервые:

– установлено, что катионные инициирующие системы, состоящие из АОС ($AlEt_3$, $AlEt_2Cl$ или $AlEtCl_2$) в сочетании с АГ различного строения, позволяют с высокой скоростью и выходом полимера синтезировать растворимые полидиены с регулируемыми молекулярными и физико-химическими характеристиками;

– показано, что целенаправленное снижение в ходе процесса полимеризации ненасыщенности полибутадиена или полиизопрена до уровня 40-45 мол.% и полипентадиена до уровня 59-63 мол.% от теоретической обеспечивает получение твердых термопластичных полимеров с высокими температурами стеклования и размягчения;

– обнаружена реакция инициирования процесса катионной полимеризации 1,3-диенов вторичными АГ (изопропилхлоридом или 2-хлорбутаном) в сочетании с $AlEt_3$, $AlEt_2Cl$ или $AlEtCl_2$;

– экспериментально доказано протекание реакции изомеризации изобутильного катиона в *трет*-бутильный в ходе процесса полимеризации бутадиена на инициирующей системе $AlEt_2Cl$ – изобутилхлорид;

– разработан способ синтеза функциональных полидиенов с концевыми галогеналлильными звеньями.

Теоретическая и практическая значимость. Разработан перспективный подход к синтезу новых полимерных материалов – термопластичных полидиенов с высокими температурами стеклования и размягчения с использованием реакции катионной полимеризации бутадиена,

изопрена и пентадиена под действием инициирующих систем на основе АОС, что вносит вклад в химию высокомолекулярных соединений.

Полученные результаты имеют важное практическое значение для синтеза твердых термопластичных полимеров на основе сопряженных диенов, что позволяет рекомендовать их в качестве тиксотропной добавки к герметизирующим композиям на основе бутилкаучука. Так, на опытных установках НТЦ ООО «Газпром нефтехим Салават» (г. Салават) произведена наработка партии твердого термопластичного полимера изопрена в количестве 5 кг с использованием инициирующей системы на основе диэтилалюминийхлорида. Полученный полимер испытан в качестве компонента полимерной композиции для рулонных кровельных материалов на основе бутилкаучука. По результатам проведенных испытаний в ООО «Производственное объединение «Герметекс» (г. Сызрань) установлено, что полимерная композиция, приготовленная с использованием термопластичного полимера изопрена, по основным физико-механическим показателям не уступает контрольной композиции, полученной с применением импортной алифатической углеводородной смолы «Hikorez C-1100», и характеризуется более высоким показателем «прочность связи с металлом при отрыве».

Положения, выносимые на защиту:

– общие закономерности и характерные особенности процессов катионной полимеризации бутадиена, изопрена и пентадиена в присутствии инициирующих систем на основе $AlEt_3$, $AlEt_2Cl$ или $AlEtCl_2$ в сочетании с третичными, вторичными и первичными алкилгалогенидами;

– выявленные условия полимеризации, обеспечивающие синтез твердых термопластичных полимеров на основе бутадиена, изопрена и пентадиена;

– строение макромолекул полидиенов, синтезированных в присутствии инициирующих систем АОС – АГ, включая структуру начальных и концевых звеньев;

– реакция инициирования процесса полимеризации 1,3-диенов вторичными АГ в сочетании с АОС различного строения;

– изомеризация строения инициатора в ходе процесса катионной полимеризации бутадиена на системе $AlEt_2Cl$ – изобутилхлорид;
– полученный термопластичный полимер может найти применение в качестве перспективного компонента полимерной композиции для рулонных кровельных материалов на основе бутилкаучука.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, участии в постановке цели и задач исследования, планировании и проведении экспериментов, обобщении полученных экспериментальных данных, подготовке и написании публикаций, рукописи диссертации и автореферата, представлении материалов на конференциях.

Степень достоверности результатов обеспечивается применением современных методов исследования: гель-проникающей хроматографии, одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии, газожидкостной хроматографии, дифференциальной сканирующей калориметрии. Полученные экспериментальные данные прошли рецензирование при публикации в зарубежных и отечественных журналах, а также обсуждены на российских и международных научных конференциях.

Апробация работы. В период с 2020 по 2024 гг результаты исследований представлялись и обсуждались на 12 конференциях, 7 из которых с международным участием, в том числе на международной научной конференции «Современная химическая физика – на стыке физики, химии и биологии» (Черноголовка, 2021 г), на XIX и XX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Суздаль, 2022 г и Самара, 2024 г), на XVIII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (п. Эльбрус, 2022 г), на IV Международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии» (Дзержинск, 2023 г).

Методология и методы исследования. Методология работы заключается в изучении особенностей процессов полимеризации

сопряженных диеновых углеводородов под действием инициирующих систем на основе АОС в сочетании с первичными, вторичными и третичными АГ, определении оптимальных условий полимеризации и их влиянии на молекулярные характеристики получаемых полимеров. Молекулярные характеристики полидиенов (M_n – среднечисленная, M_w – среднемассовая молекулярные массы, M_w/M_n – полидисперсность) определялись методом гель-проникающей хроматографии с использованием жидкостного хроматографа «Waters-Alliance GPCV-2000», снабженного рефрактометрическим и вискозиметрическим датчиком. Строение полимерной цепи полидиенов определяли следующими взаимодополняющими методами ЯМР-спектроскопии: ^{1}H и ^{13}C ЯМР, DEPT-135° ^{13}C ЯМР, ^{1}H и ^{13}C ЯМР с T_2-фильтром, ^{1}H, ^{13}C HSQC и HMBC 2D ЯМР-спектроскопией. Регистрацию ЯМР-спектров проводили на спектрометре «Bruker Avance 400». Температуру стеклования полимеров определяли методами дифференциально сканирующей калориметрии с использованием анализатора NETZSCH STA 449 F3 Jupiter и DSC 204F1 Phoenix, термомеханические характеристики полимеров определяли методом термомеханического анализа на приборе NETZSCH 402 F1 Hyperion.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и входящих в международные реферативные базы данных Web of Science, Scopus, тезисы 12 докладов на научных российских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 201 странице печатного текста, содержит 43 рисунка, 50 таблиц, 19 схем, включает 3 главы, 2 приложения и список цитируемой литературы из 116 наименований.

Благодарности. *Автор выражает глубокую благодарность академику РАН Новакову И.А. – за помощь в работе и ценные рекомендации при обсуждении полученных результатов, д.х.н., профессору СПбГУ Толстому П.М. – за проведение сложных ЯМР-экспериментов, всем соавторам публикаций – за неоценимую помощь в ходе совместной работы.*

Глава 1 Закономерности катионной полимеризации сопряженных диеновых углеводородов (Литературный обзор)

Полимеры и сополимеры 1,3-диенов, получаемые методами радикальной, анионной или ионно-координационной полимеризации, используются в промышленности в производстве шин, резинотехнических изделий, герметизирующих и клеевых композиций [1-6]. Значительно меньшее внимание уделяется исследованию катионной полимеризации сопряженных диеновых углеводородов [5, 7-10]. Во многом это связано с тем, что основной задачей исследователей, изучавших процессы полимеризации бутадиена, изопрена и пентадиена, являлся поиск эффективных способов получения высокомолекулярных полимеров, способных заменить натуральный каучук [11]. Использование катионных инициаторов полимеризации диеновых углеводородов приводило к получению низкомолекулярных смол с невысокими физико-механическими характеристиками [10]. Кроме того, при увеличении конверсии 1,3-диенов в процессе катионной полимеризации наблюдалось, как правило, образование в составе полидиенов нерастворимой фракции (НФ), что затрудняло их практическое применение [7, 10, 12].

В ряде монографий конца XX и начала XXI века [1, 7-10] были рассмотрены и критически проанализированы публикации, посвященные исследованию процессов катионной полимеризации 1,3-диенов. Однако, последний из этих обзоров [10], был издан более 12 лет назад, поэтому в литературе появилось значительное количество новых интересных публикаций, требующих анализа и обобщения. Что касается предыдущего периода, то в данном обзоре наиболее подробно проанализированы работы, не вошедшие в ранее опубликованные обзоры литературы.

1.1 Анализ литературных данных середины и конца XX века, посвященных изучению процесса катионной полимеризации 1,3-диенов.

1.1.1 Катионная полимеризация бутадиена

Впервые катионная полимеризация бутадиена описана в работе [13], в которой с невысоким выходом в присутствии $AlCl_3$ были синтезированы низкомолекулярные полимеры, частично растворимые в бензоле. Аналогичные результаты были получены в последующих работах, в которых исследовалась реакция катионной полимеризации бутадиена под действием $AlBr_3$ [14], $SnCl_4$ [14], $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ [15], $TiCl_4$ [16-18]. Во всех случаях инициатором процесса катионной полимеризации бутадиена являлись, по-видимому, микропримеси воды и других кислородсодержащих соединений, присутствующих в исходных реагентах. В данных работах отсутствовал строгий контроль содержания микропримесей воды в мономере и растворителе, что приводило к плохой воспроизводимости результатов, как в отношении выходов полибутадиена, так и свойств получаемого полимера [10, 13, 14]. Однако, даже в первых публикациях было отмечено, что характерными чертами процессов катионной полимеризации бутадиена являлись выраженный нестационарный характер полимеризации, заключающийся в резком уменьшении скорости процесса при достижении определенной конверсии мономера, преимущественно 1,4-*транс*-структура ненасыщенной части полимерной цепи, а также образование НФ в полибутадиене при высоких степенях превращения мономера [10, 12, 13, 14, 17, 18].

Интересно отметить, что в работе 1933 года [13] впервые был предложен эффективный метод снижения содержания НФ в получаемом полимере, который заключался в добавлении в исходный бутадиен до 25 мас.% олефина (бутена-2). Данный прием приводил к заметному увеличению выхода полимера, а также к существенному снижению содержания НФ в его составе. Другим способом подавления побочной реакции гелеобразования в ходе катионной полимеризации бутадиена являлся метод проведения процесса в среде ароматического растворителя, например, бензола или толуола [17, 18]. В ряде случаев в среде ароматических растворителей были синтезированы полностью растворимые полимеры бутадиена, в составе которых методом ИК-

спектроскопии были обнаружены фрагменты растворителя [17, 18]. Авторы данных исследований сделали корректный вывод о вероятном протекании реакции передачи растущей цепи на ароматический растворитель, что приводило к подавлению реакции гелеобразования в ходе катионной полимеризации бутадиена.

В работе [19] исследовалась катионная полимеризация бутадиена в среде бензола под действием диэтилалюминийхлорида ($AlEt_2Cl$). Было показано, что при использовании тщательно очищенных от микропримесей воды бутадиена и растворителя, $AlEt_2Cl$ не инициировал процесс полимеризации бутадиена. При введении в состав растворителя различных контролируемых количеств воды за 24 часа процесса с невысоким выходом (18-53 мас.%) был синтезирован низкомолекулярный полимер бутадиена, характеризующийся пониженной ненасыщенностью основной полимерной цепи. Образование полибутадиена с пониженной ненасыщенностью авторы работы [19] объясняли предполагаемым протеканием побочной реакции внутримолекулярной циклизации путем взаимодействия активного центра (растущего полимерного катиона [19]) с двойной связью собственной полимерной цепи (схема 1.1)

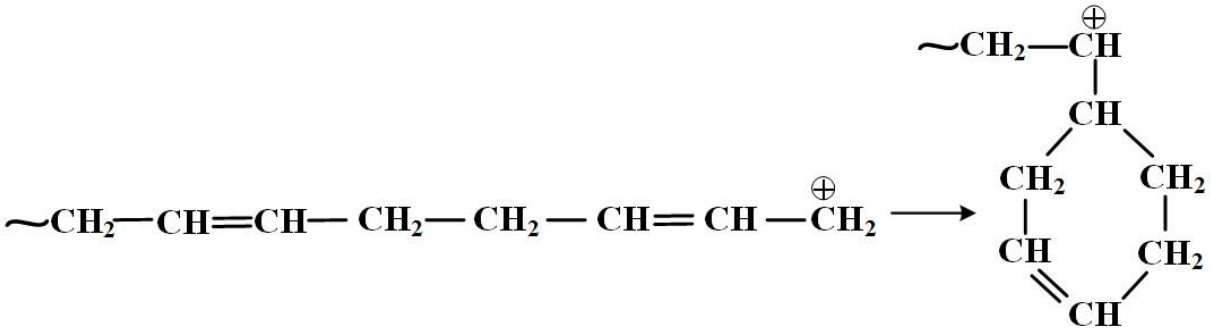


Схема 1.1 – Предполагаемый механизм реакции внутримолекулярной циклизации в ходе катионной полимеризации бутадиена по данным работы [19]

Схожие по строению шестичленные циклические структуры, образующиеся в полимерной цепи «катионного» полибутадиена в ходе предполагаемого процесса внутримолекулярной циклизации, были также представлены в работе [20] (схема 1.2).

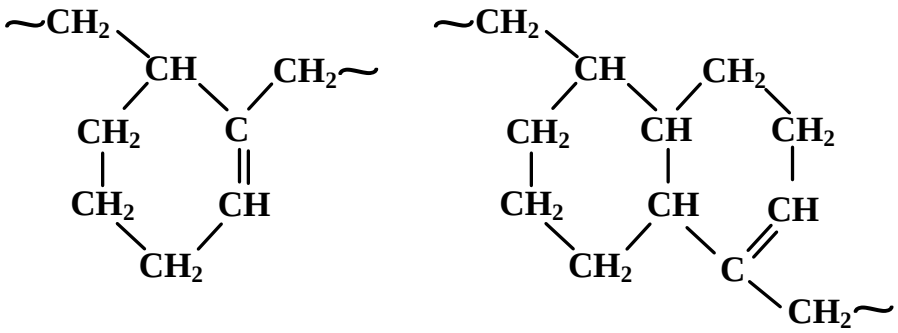


Схема 1.2 – Предполагаемое строение шестичленных циклических структур в цепи «катионного» полибутадиена по данным работы [20]

Важно отметить, что экспериментальные доказательства присутствия представленных на схеме 1.1 и 1.2 шестичленных циклических структур в составе полибутадиена, например, специфические спектральные характеристики атомов углерода, находящихся в циклах, в работах [19, 20] приведены не были.

1.1.2 Катионная полимеризация изопрена

Первые сведения, описывающие возможность проведения реакции полимеризации изопрена под действием катионных инициирующих систем на основе различных кислот Льюиса, таких как BF_3, BCl_3, $SnCl_4$, были представлены в патентах Германии, относящихся к первой половине XX века [10]. Более подробно реакция катионной полимеризации изопрена была описана в серии публикаций американских ученых [21-24], в которых была исследована полимеризация изопрена в массе или в среде различных растворителей в присутствии $AlCl_3$, $SnCl_4$, $SbCl_5$, $FeCl_3$, $FeBr_3$, BBr_3 и других кислот Льюиса. Было установлено, что полностью растворимые полимеры изопрена образуются только в случае проведения процесса полимеризации изопрена в среде ароматических растворителей (толуоле, ксилоле, изопропилбензоле и др.). При проведении реакции в среде алифатических растворителей, хлороформа или при отсутствии растворителя получаемые полимеры всегда содержали НФ в своем составе [21-24]. С целью подавления нежелательной реакции гелеобразования авторы работ [23, 24] предложили

использовать добавки олефинов, таких как 2-метилбутен-2 или пентен-2, в исходную реакционную массу. Это позволило в ряде экспериментов синтезировать полностью растворимые полимеры изопрена в среде алифатических или хлорсодержащих растворителей.

В последующих работах чехословацких ученых [25-32] были установлены некоторые кинетические закономерности процессов полимеризации изопрена под действием инициирующих систем на основе $TiCl_4$, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $SnCl_4$, $AlEtCl_2$ и других кислот Льюиса. Было показано, что во всех случаях процесс полимеризации изопрена характеризовался нестационарным характером. Наиболее высокая скорость полимеризации изопрена наблюдалась на начальной стадии процесса. При достижении определенной конверсии мономера скорость полимеризации резко уменьшалась, но процесс полимеризации не прекращался [25-27, 32]. Кроме того, было установлено, что значительное влияние на реакцию катионной полимеризации изопрена оказывала природа растворителя. Наиболее высокая скорость полимеризации изопрена наблюдалась в ароматических или хлорсодержащих растворителях [27, 28, 31].

Значительное количество работ середины XX века было посвящено изучению строения полимерной цепи «катионного» полиизопрена методами ИК- и ^{1}H ЯМР-спектроскопии [25, 33-38]. В большинстве публикаций сообщалось о преимущественно 1,4-*транс*-структуре ненасыщенной части полимерной цепи полиизопрена с небольшим количеством 1,2- и 3,4-звеньев (табл.1.1), хотя в некоторых работах в макромолекулах полиизопрена были также обнаружены 1,4-*цис*-звенья [39]. Характерной чертой полиизопренов, синтезированных под действием катионных инициаторов, являлась пониженная ненасыщенность полимерной цепи, которая, как правило, объяснялась протеканием реакции внутримолекулярной циклизации с образованием моно-, ди- и трициклических шестичленных структур (схема 1.3) [12, 37-39].

Таблица 1.1 – Микроструктура полимерной цепи полиизопрена, синтезированного в различных условиях под действием BF_3 и $SnCl_4$ по данным работы [34]

Кислота Льюиса	Температура, °С	Растворитель процесса	Время[1]	Содержание звеньев в полимере, мол.%			
				1,2-	3,4-	1,4-*цис*-	1,4-*транс*-
BF_3	30	*н*-пентан	8 дней	4.0	7.1	0	88.9
$SnCl_4$	30	хлороформ	2 ч	3.9	5.7	0	90.4
$SnCl_4$	-20	хлороформ	1 ч	4.3	4.0	0	91.7
$SnCl_4$	-78	бромистый этил	15 мин	7.2	5.8	0	87.0

[1]Время реакции полимеризации до достижения 50 мас.% конверсии изопрена

1.1.3 Катионная полимеризация пентадиена

Значительно большее внимание в литературе XX века было уделено исследованию процессов катионной полимеризации пентадиена, по сравнению с бутадиеном и изопреном. Это связано с разработкой и внедрением в промышленность процессов получения олигопипериленового каучука марки СКОП [40-45], а также серии алифатических углеводородных смол с различными физико-химическими характеристиками [8-10, 12, 46, 47]. В основе разработанных промышленных процессов лежали реакции катионной полимеризации пентадиена, а также сополимеризации пентадиена с рядом олефинов, таких как циклопентен, 2-метилбутен-2, 2-метилбутен-1, 3-метилбутен-1 и других [40-47]. Пентадиен представляет собой крупнотоннажный побочный продукт процессов производства изопрена методом дегидрирования изопентана, а также получения этилена и пропилена методом пиролиза углеводородов [48, 49]. Одним из наиболее эффективных методов утилизации пентадиена является его полимеризация [10]. Согласно литературным данным [1, 4, 10], наиболее высокую скорость и практически полную конверсию пентадиена обеспечивает проведение процесса полимеризации по катионному механизму. Полимеры и сополимеры

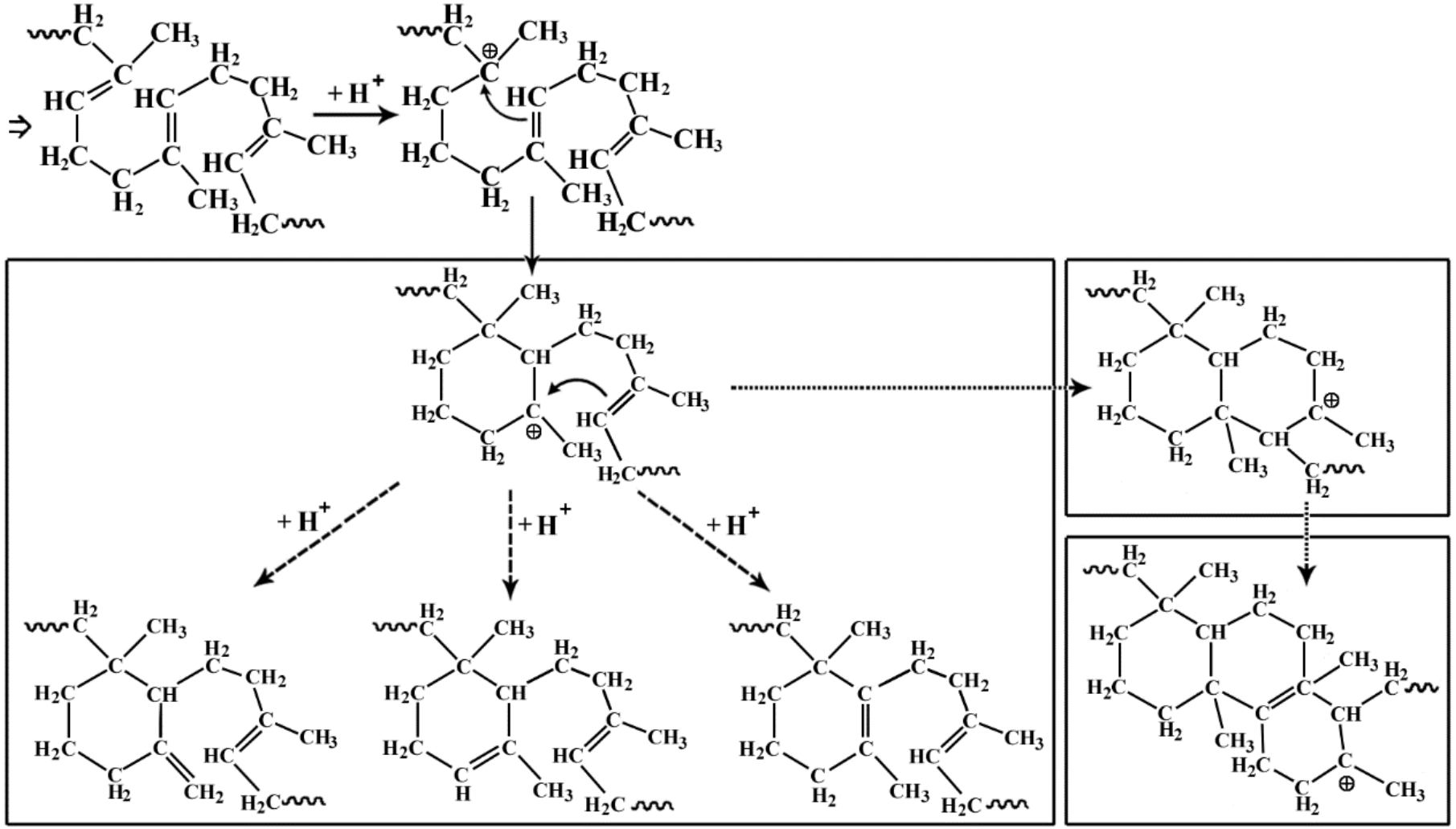
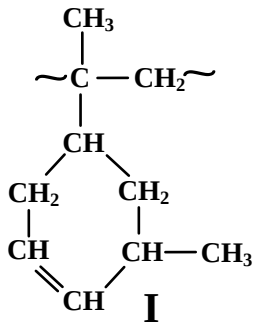


Схема 1.3 – Предполагаемый механизм реакции внутримолекулярной циклизации в ходе катионной полимеризации изопрена с образованием шестичленных циклических структур по данным работ [37, 39].

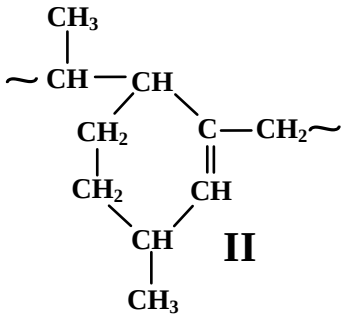
пентадиена, полученные методом катионной полимеризации, используются при производстве клеев, герметиков, пластификаторов и лакокрасочных материалов [45-47, 50].

Впервые реакция катионной полимеризации пентадиена под действием различных кислот Льюиса была изучена в работе В. П. Краузе [51]. Было установлено, что катионная полимеризация пентадиена в присутствии $AlCl_3$ приводила к получению полимера, который содержал в своем составе значительное количество НФ. Полностью растворимые низкомолекулярные полимеры пентадиена были синтезированы с использованием $SnCl_4$ при температуре процесса 100 °С [51].

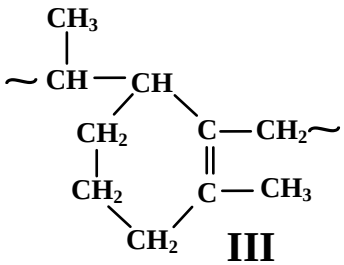
В работе [52] подробно изучена катионная полимеризация *транс*- и *цис*-изомеров пентадиена в присутствии инициирующих систем на основе $SnCl_4$, $TiCl_4$, $AlBr_3$ и $AlEtCl_2$ в сочетании с различным количеством микропримесей воды в системе. Было установлено, что изученные инициирующие системы позволяют с высоким выходом синтезировать полимеры пентадиена, которые характеризовались невысокими молекулярными массами, пониженной ненасыщенностью и преимущественно 1,4-*транс*-структурой ненасыщенной части полимерной цепи. Активность *транс*-изомера пентадиена в реакции катионной полимеризации была несколько выше, чем *цис*-изомера пентадиена. Кроме того, при использовании *цис*-изомера повышалась вероятность образования НФ в полимере, получаемом в ходе процесса полимеризации [52]. Так, содержание НФ в полипентадиене, синтезированном из *цис*-пентадиена на инициирующей системе $AlEtCl_2$ – H_2O при 20 °С в среде *н*-гексана достигала 90 мас.%. Пониженную ненасыщенность полученных полипентадиенов авторы работы [52] объясняли протеканием побочной реакции внутримолекулярной циклизации с образованием шестичленных циклических структур следующего строения (I-III):



I



II



III

В работах [40-43] подробно исследована катионная полимеризация пентадиена под действием инициирующей системы $TiCl_4$ – H_2O. Было установлено, что процесс полимеризации характеризовался нестационарным характером. Независимо от природы растворителя скорость процесса резко уменьшалась с ростом конверсии мономера. Молекулярные характеристики синтезированных полимеров зависели от исходной концентрации пентадиена (табл.1.2).

Таблица 1.2 – Зависимость содержания НФ и молекулярных параметров растворимой фракции (РФ) полипентадиена от конверсии мономера при различной исходной концентрации пентадиена, по данным работы [42]

$[C_5H_8]$, моль/л	Конверсия мономера, мас.%	Содержание НФ, мас.%	Молекулярные параметры РФ		
			$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w / M_n
4.0	48.8	0	3.6	30.7	8.5
	63.4	0	3.8	38.8	10.2
	76.3	0	4.8	46.2	9.6
	98.5	0	3.8	69.5	18.3
6.0	40.8	0	3.4	35.4	10.4
	52.6	0	3.6	39.2	10.8
	76.4	0	4.8	73.3	15.3
	82.3	0	5.0	90.0	18.0
7.5	17.9	0	5.5	38.0	6.9
	32.9	0	5.6	78.5	14.0
	45.3	2.4	7.1	260.8	36.6
	60.9	17.7	5.2	153.8	29.5
9.4	9.8	0	–	–	–
	17.4	0	8.5	110.8	13.0
	37.1	1.8	10.2	322.8	31.6
	60.4	48.3	4.7	24.6	5.3
	67.0	59.1	4.3	12.4	2.9

Условия полимеризации: $[TiCl_4] = 3.3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[H_2O] = 0.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 20 °С, толуол.

Как видно из данных таблицы 1.2 при проведении реакции в среде толуола образование НФ в составе полипентадиена наблюдалось только при высоких исходных концентрациях мономера (7.5-9.4 моль/л). Для подавления реакций гелеобразования авторы работ [43, 44] предложили использовать добавки ацетона в исходную реакционную массу. Это обеспечило получение полностью растворимых полимеров пентадиена во всем интервале конверсий мономера в случаях использования высоких исходных концентраций мономера. Полученные в работах [40-45] результаты были положены в основу промышленного процесса получения каучука СКОП, внедренного на ряде нефтехимических предприятий нашей страны.

Значительное количество публикаций в литературе посвящено исследованию реакции катионной полимеризации пентадиена под действием $AlCl_3$ [53-58]. В серии работ китайских ученых было показано, что катионная полимеризация пентадиена в присутствии $AlCl_3$ в среде гексана приводила к получению полимера с содержанием НФ на уровне 44 мас.% [53-55]. Было установлено, что значительно уменьшить содержание НФ в полимере позволяло введение в реакционную массу ароматических растворителей, таких как бензол, толуол или ксилол в количествах 0.2 моль/л [54]. Добавки в реакционную массу небольших количеств *трет*-бутилхлорида (ТБХ) или *трет*-бутилбромида (ТББ) в мольном соотношении к $AlCl_3$, равном 1.5-3.0 к 1, также позволяли снизить содержание НФ в полипентадиене, но приводили к существенному снижению общего выхода полимера [53, 55]. Наблюдаемое в работах [53, 55] уменьшение выхода полипентадиена при введении ТБХ или ТББ в реакционную массу, содержащую мономер, $AlCl_3$ и растворитель, противоречило многочисленным экспериментальным данным по катионной полимеризации олефинов, в которых введение алифатических АГ, как правило, приводило к значительному повышению выхода полиолефинов [59, 60].

Аналогичный результат был получен при добавках в реакционную массу ароматических АГ, таких как бензихлорид, бензилбромид или трифенилхлорметан в мольных соотношениях к $AlCl_3$, равных 3 к 1 [56].

Авторы работы [56] связывали полученный эффект снижения содержания НФ в полипентадиене с протеканием реакции передачи растущей цепи на ароматические фрагменты ароматических АГ. Кроме того, значительное снижение значений средних молекулярных масс полипентадиена было обнаружено в случае введения в исходную реакционную смесь, содержащую *н*-гексан, $AlCl_3$ и пентадиен, триметилсилилхлорида [57] или триметилсилилбромида [58].

Модификация $AlCl_3$ электронодонорными соединениями, такими как три-*н*-бутилфосфат [61], нитрометан [62], три-*н*-толлиламин [63], трифенилфосфин [64], диметилсульфид [65], этилацетат [66] также приводило к уменьшению молекулярных масс и содержания НФ в полимере, полученном при полимеризации пентадиена под действием $AlCl_3$, однако во всех случаях выход полимера, как правило, также существенно снижался.

Аналогичный прием модификации кислоты Льюиса использовали авторы работ [67, 68], изучавшие катионную полимеризацию пентадиена под действием $AlEtCl_2$ или $Al(i\text{-}C_4H_9)Cl_2$ в среде алифатических растворителей. Так, при полимеризации пентадиена под действием немодифицированного $Al(i\text{-}C_4H_9)Cl_2$ полученный полимер содержал 60 мас.% НФ в своем составе. В случае полимеризации пентадиена под действием комплексов $Al(i\text{-}C_4H_9)Cl_2$ с дифениловым, дибутиловым, диизопропиловым или диэтиловым эфирами содержание НФ значительно снижалось и в ряде случаев был синтезирован полностью растворимый полипентадиен с ненасыщенностью на уровне 50-70 мас.% [68]. Сравнительный анализ вышеуказанных публикаций позволяет сделать важный вывод, что модификация $AlCl_3$ электронодонорными соединениями, по-видимому, снижает кислотность $AlCl_3$, что приводило к соответствующему уменьшению содержания НФ и выхода полимера.

Таким образом, сравнительный анализ литературных данных середины и конца XX века, посвященных исследованию процессов катионной полимеризации бутадиена, изопрена и пентадиена позволяет сделать вывод, что на рассматриваемом этапе исследований не были сформированы

корректные представления о механизме процесса полимеризации 1,3-диенов и строении полимерной цепи «катионных» полидиенов. В этой связи отсутствовали эффективные методы контроля скорости процессов полимеризации 1,3-диенов и регулирования молекулярных характеристик «катионных» полидиенов. Несмотря на это, на данном этапе были разработаны и внедрены в промышленность ряд процессов получения низкомолекулярных полимеров пентадиена (каучук СКОП, АУС), использующихся в лакокрасочной промышленности и производстве герметизирующих материалов.

1.2 Современные представления о закономерностях и механизме процессов катионной полимеризации 1,3-диенов

На современном этапе работы в большинстве публикаций, посвященных исследованию процессов катионной полимеризации 1,3-диенов, используется тщательная очистка исходных реагентов от микропримесей воды и других кислородсодержащих соединений. Кроме того, для инициирования процесса полимеризации в реакционную массу, как правило, вводятся оба компонента инициирующей системы: кислота Льюиса и инициатор полимеризации. Такой подход позволяет в значительной мере не зависеть от содержания микропримесей в составе исходных реагентов [10]. Это привело к увеличению воспроизводимости результатов как по выходу полидиенов, так и по их молекулярным характеристикам и ненасыщенности. С использованием такого подхода были выявлены новые закономерности процессов катионной полимеризации 1,3-диенов, а также сформированы корректные представления о его механизме процесса и строении полимерной цепи «катионных» полидиенов.

1.2.1 Катионная полимеризация 1,3-диенов под действием кислот Льюиса в сочетании с протонодонорными инициаторами

Значительное количество публикаций в литературе посвящено исследованию процессов катионной полимеризации 1,3-диенов под действием инициирующих систем (*далее* систем), состоящих из кислот Льюиса в сочетании с протонодонорными инициаторами, например, карбоновыми кислотами различного строения [10, 12, 69-77].

В работе [69] было исследовано влияние строения карбоновых кислот (КБК) на активность систем на основе $TiCl_4$ в процессах полимеризации пентадиена. Было установлено, что наиболее высокую активность в процессе полимеризации пентадиена имели системы $TiCl_4$–CF_3COOH и $TiCl_4$–CCl_3COOH. По способности активировать процесс полимеризации пентадиена под действием систем на основе $TiCl_4$ исследованные КБК были расположены в следующий ряд [69]:

$CF_3COOH > CCl_3COOH > CHCl_2COOH > CH_2ClCOOH > CH_3COOH$

Было установлено, что вышеуказанный ряд снижения активности КБК хорошо коррелирует с понижением кислотности соответствующих КБК. Выявленные закономерности позволили авторам работы [69] определить наиболее активные системы катионной полимеризации 1,3-диенов, состоящих из $TiCl_4$ и карбоновых кислот различного строения, которые далее авторы использовали в последующих работах [70-76].

В работе [70] было подробно изучено влияние исходной концентрации мономера на скорость катионной полимеризации пентадиена в присутствии системы $TiCl_4$ – CCl_3COOH и молекулярные характеристики образующегося полимера. Было установлено, что скорость полимеризации пентадиена равномерно увеличивалась с ростом исходной концентрации пентадиена от 0.5 до 7.5 моль/л, после чего наблюдалось уменьшение скорости процесса (рис.1.1). Следует отметить, что полученные закономерности совпадали с данными работы [78], полученными для катионной полимеризации циклоокта-1,3-диена в среде хлористого метилена на системе $TiCl_4$ – H_2O.

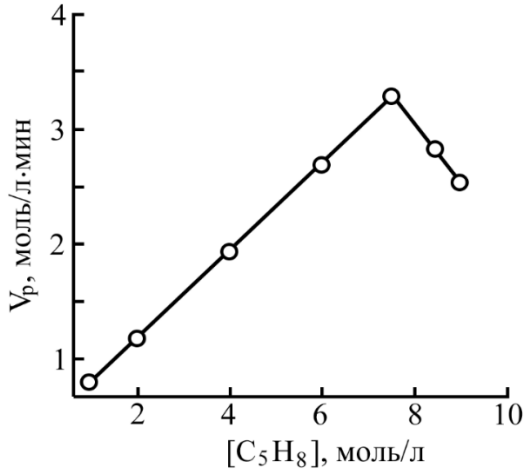


Рисунок 1.1 – Зависимость начальной скорости полимеризации (V_p) пентадиена от исходной концентрации 1,3-пентадиена по данным работы [70]

При изучении молекулярных характеристик синтезированных полимеров было показано, что при концентрации пентадиена 2.0 моль/л значения средних молекулярных масс и полидисперсности равномерно возрастали с ростом конверсии мономера. При исходной концентрации мономера 4.0 моль/л и конверсии мономера 79.2 мас.% было зафиксировано скачкообразное увеличение значений M_w и M_w/M_n полипентадиена (табл.1.3). Аналогичные скачкообразные увеличения значений M_w и M_w/M_n полимера наблюдались и при более высоких значениях исходной концентрации мономера (табл.1.3). Причиной скачкообразных увеличений значений M_w и M_w/M_n полимера, по мнению авторов работы [70], являлось формирование в составе полимера высокомолекулярной фракции (рис.1.2, кривая 2). С ростом конверсии мономера содержание высокомолекулярной фракции в составе полипентадиена возрастало (рис.1.2, кривая 3), а с момента формирования НФ в полимере содержание высокомолекулярной фракции уменьшалось (рис. 1.2, кривая 4). Авторы работы [70] полагали, что данная фракция образовывалась в результате передачи растущей цепи на двойную связь полимера с формированием разветвленных макромолекул. Для доказательства наличия разветвленных структур в макромолекулах полипентадиена были представлены логарифмические зависимости характеристической вязкости от

Таблица 1.3 – Зависимость конверсии пентадиена и молекулярных параметров полимера от продолжительности полимеризации при различной исходной концентрации мономера по данным работы [70]

Концентрация мономера, моль/л	Время реакции, мин	Конверсия мономера, мас.%	Молекулярные параметры полимера		
			$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
2.0	1.0	34.2	2.5	5.2	2.1
	5.0	42.8	3.0	7.2	2.4
	30.0	58.5	3.2	8.5	2.7
4.0	1.0	28.5	2.1	5.7	2.7
	5.0	37.1	2.9	8.8	3.0
	30.0	56.8	3.4	14.5	4.3
	180.0	79.2	3.5	27.6	7.9
	1440	90.3	4.2	54.8	13.0
7.5	2.0	27.1	3.4	8.8	2.6
	15.0	51.2	5.1	30.6	6.0
	180.0	72.1	5.6	260.5	46.5
	1440.0	75.0[1]	5.2	212.7	40.9
8.4	0.5	16.7	4.3	10.8	2.5
	2.0	25.0	4.8	12.3	2.6
	10.0	43.7	5.0	56.5	11.3
	30.0	57.3	6.1	137.4	22.5
	180.0	65.2	6.3	190.4	30.2
	1440.0	67.0[2]	4.5	118.5	26.3

Условия: 20 °С, $[TiCl_4]$ = 0.02 моль/л, $[CCl_3COOH]$ = 0.04 моль/л, гексан. Содержание НФ в полимере составляет 2.3[1], 18.2[2], в остальных полимерах НФ отсутствует.

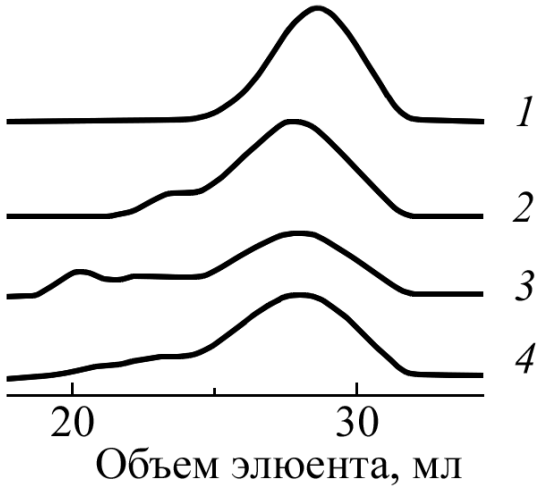


Рисунок 1.2 – Хроматограммы полипентадиена полученного при конверсиях мономера 16.7 (1), 43.7 (2), 65.2 (3) и 67.0 (4) мас.%, $[C_5H_8]$ = 8.4 моль/л по данным работы [70]

молекулярной массы полимера для двух образцов полимера, синтезированных при конверсии мономера 25.0 и 57.3 мас.% (рис.1.3). Указанные зависимости

были получены на жидкостном хроматографе, снабженном двумя датчиками: рефрактометром и вискозиметром [70]. Для полимера, полученного при конверсии 25.0 мас.%, логарифмическая зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы являлась прямо пропорциональной во всем исследованном интервале молекулярных масс (рис.1.3a). Фактор разветвленности (g-фактор) для такого полимера составил 1.0 (рис.1.3*a*, зависимость *3*), что указывало на отсутствие разветвленных структур в составе полимерной цепи. Для полипентадиена, синтезированного при конверсии мономера 57.3 мас.%, прямо пропорциональный характер зависимости сохранялся только в области низких молекулярных масс (рис.1.3*b*).

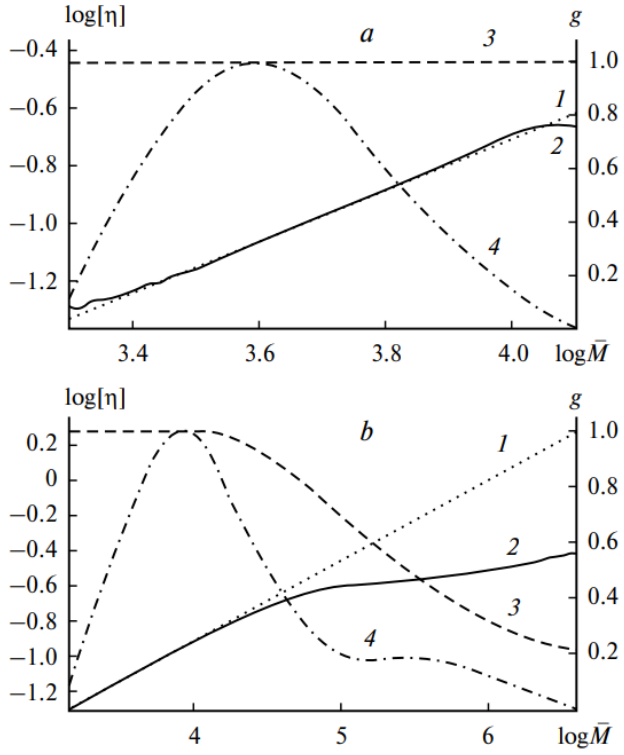


Рисунок 1.3 – Логарифмические зависимости характеристической вязкости (η) (1 – теоретическая, 2 -экспериментальная) и фактора разветвленности (g; 3) от молекулярной массы, а также кривая ММР полипентадиена (4). Условия: $[C_5H_8]$ = 8.4 моль/л, конверсия мономера 25.0 (*a*) и 57.3 (*b*) мас.% по данным работы [70]

В высокомолекулярной области наблюдалось значительное отклонение от линейности, а величина g-фактора становилась существенно меньше единицы (рис.1.3*b*, зависимость *3*). Такой характер зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы указывал на тот факт, что появление

высокомолекулярного пика на кривых ММР было связано с образованием разветвленных макромолекул в составе полипентадиена [70].

В работе [71] было изучено влияние температуры на процесс катионной полимеризации пентадиена под действием системы $TiCl_4$ – CCl_3COOH. При температуре минус 70 °С процесс характеризовался наиболее высокой начальной скоростью полимеризации, которая резко снижалась с ростом конверсии мономера. При увеличении температуры до 20 °С резкого снижения скорости полимеризации с ростом конверсии отмечено не было. Независимо от температуры процесса закономерности изменения молекулярных характеристик во многом были схожи между собой. Так, для всех исследованных температурных режимов с ростом конверсии 1,3-пентадиена значения M_n несколько увеличивались, в свою очередь значения M_w и M_w/M_n возрастали более интенсивно. Для каждой температуры процесса авторы работы [71] определили характерные пороговые концентрации полимера, при которых происходило резкое повышение значений M_w и M_w/M_n, а также формирование НФ в составе полимера [71].

В работе [72] была изучена катионная полимеризация изопрена под действием системы $TiCl_4$ – CCl_3COOH. Было установлено, что процесс полимеризации характеризовался нестационарным характером. Независимо от исходной концентрации мономера на начальном этапе наблюдалась наиболее высокая скорость процесса полимеризации, которая резко снижалась с увеличением конверсии мономера. При изучении зависимости молекулярных характеристик синтезированных полимеров от конверсии мономера было установлено, что с ростом конверсии мономера в составе полимера появлялась, а затем увеличивалось содержание высокомолекулярной фракции, а при высоких значениях конверсии изопрена в ряде случаев наблюдалось формирование НФ в полиизопрене. Авторы работы [72] определили значения g-фактора для полиизопренов, синтезированных при различных конверсиях мономера. Так, для полимеров, полученных при низкой конверсии мономера, фактор разветвленности был равен 1.0 во всей области молекулярных масс, что

говорило об отсутствии разветвленных макромолекул. Напротив, для полиизопрена, синтезированного при высокой конверсии мономера, в области высоких молекулярных масс значения фактора разветвленности становились меньше единицы, что указывало на формирование в составе полимера разветвленной фракции.

В работе [73] был изучен процесс катионной полимеризации изопрена на системе $TiCl_4$ – CF_3COOD. Полимеризация изопрена на начальном этапе процесса протекала с высокой скоростью, после чего скорость значительно снижалась (табл.1.4).

Таблица 1.4 – Катионная полимеризация изопрена на системе $TiCl_4$ – CF_3COOD при температуре (Т) 20 °С по данным работы [73]

Т, °С	Время	Конверсия, мас.%	НФ, мас.%	Молекулярные характеристики			H_c, мол.%
				$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w / M_n	
20	5 с	42.3	0	1.9	6.4	3.4	55
	5 мин	61.4	0	2.4	11.1	4.6	51
	30 мин	73.9	0	2.8	19.7	7.0	49
	1440 мин	99.9	0	2.9	59.8	20.6	42

Условия полимеризации: $[C_5H_8]$ = 2.0 моль/л, $[TiCl_4]$ = 0.01 моль/л, $[CF_3COOD]$ = 0.02 моль/л, CH_2Cl_2. H_c – ненасыщенность полиизопрена, определенная методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

При температуре полимеризации 20 °С значения средних молекулярных масс полиизопренов повышались с увеличением конверсии мономера при одновременном снижении значений ненасыщенности (табл.1.4). Снижение температуры процесса с 20 °С до минус 78 °С приводило к существенному увеличению значений M_w и M_w/M_n, а также к образованию НФ в составе полимера. В ходе изучения механизма процесса катионной полимеризации методами ^1H, ^2H, и ^{13}C ЯМР-спектроскопии полимеров авторы работы [73] установили, что на начальном этапе процесса инициирование полимеризации осуществлялось только катионами дейтерия, образующимися при взаимодействии $TiCl_4$ с CF_3COOD. С ростом конверсии мономера содержание дейтерия в полиизопрене уменьшалось, что связано было с элиминированием

протонов в ходе реакции передачи растущей цепи на двойную связь полиизопрена (схема 1.4).

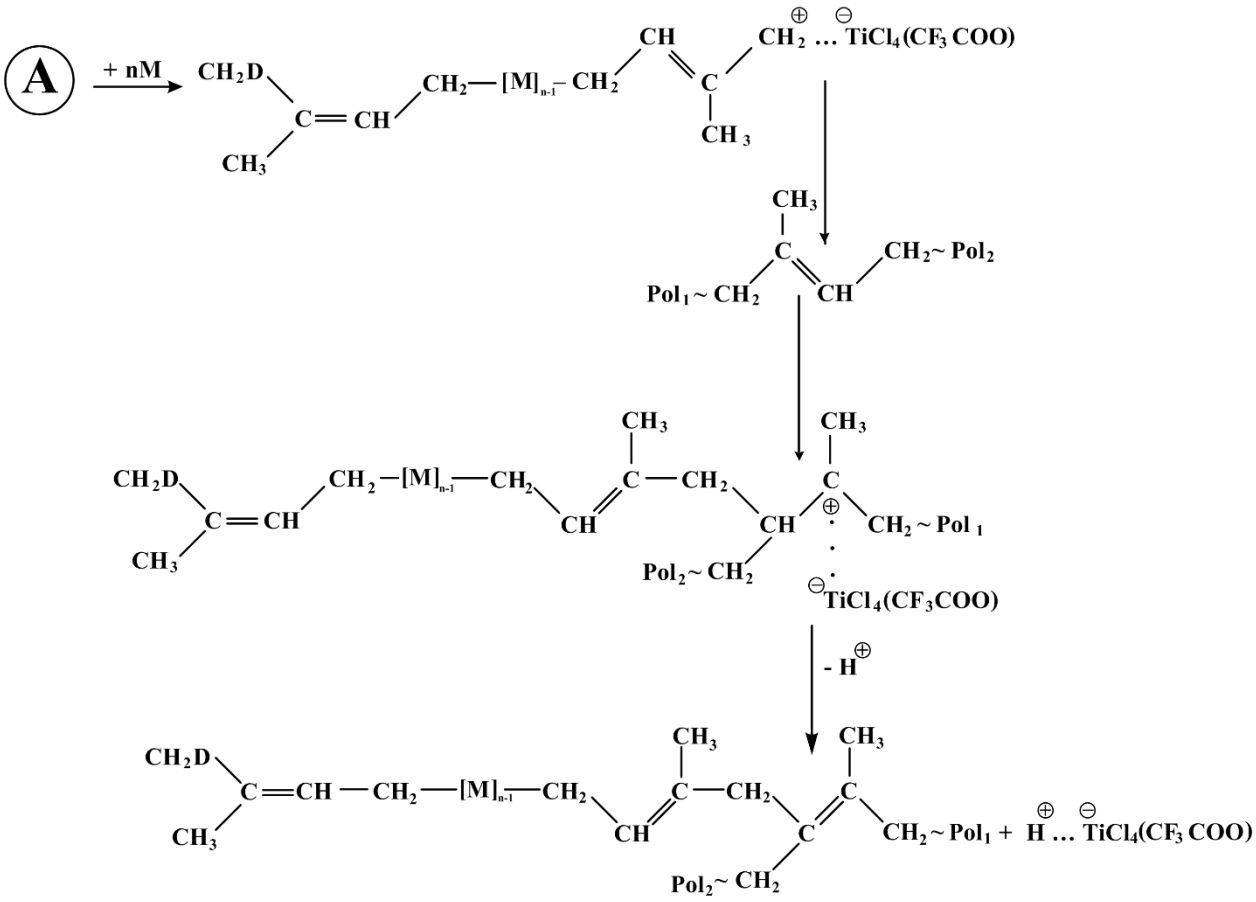


Схема 1.4 – Механизм передачи растущей полимерной цепи на двойную связь полиизопрена с элиминированием протона по данным работы [73]. **А** – активный центр полимеризации.

Элиминированные протоны в дальнейшем инициировали процесс полимеризации изопрена с образованием макромолекул, не содержащих в своем составе дейтерий.

В работе [74] была изучена катионная полимеризация пентадиена под действием инициирующей системы $TiCl_4$ – CF_3COOD. Основные кинетические закономерности изучаемого процесса совпадали с ранее рассмотренным процессом катионной полимеризацией изопрена на данной инициирующей системе. Однако, синтезированные полипентадиены обладали более высокими значениями ненасыщенности (72-80 мол.%, табл.1.5), по сравнению с полиизопреном, полученным в аналогичных условиях (табл.1.4).

Таблица 1.5 – Катионная полимеризация пентадиена на системе $TiCl_4$ – CF_3COOD при различных температурах по данным работы [74]

Температура, °С	Время	Конверсия пентадиена, мас.%	Молекулярные характеристики			H_c, мол.%
			$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n	
20	5 с	46.7	4.3	13.8	3.2	76
	30 мин	71.4	4.5	44.8	10.0	74
	1440 мин	86.8	5.0	76.2	15.2	72
-78	5 с	55.6	5.4	79.8	14.8	80
	30 с	70.4	6.2	143.4	23.1	80
	30 мин	72.6	5.8	138.2	23.8	79

Условия полимеризации: $[C_5H_8]$ = 4.0 моль/л, $[TiCl_4]$ = 0.015 моль/л, $[CF_3COOD]$ = 0.03 моль/л, хлористый метилен.

Наблюдаемое увеличение значений M_w/M_n с ростом конверсии пентадиена было связано с возрастанием содержания высокомолекулярной фракции в составе полимера вследствие протекания реакции передачи растущей цепи на полимер [74]. Снижение температуры полимеризации приводило к увеличению вероятности протекания реакции передачи растущей цепи на полимер с образованием полипентадиенов с более высокими значениями M_w и M_w/M_n (табл.1.5).

В работе [75] было впервые определено значение константы скорости роста (K_p) полимерной цепи в процессе катионной полимеризации пентадиена в присутствии системы $TiCl_4$ – CF_3COOD, которая составляла 3800 л/моль·мин. Полученное значение K_p было более чем на порядок выше, чем в процессах ионно-координационной полимеризации пентадиена [75].

Интересные результаты по влиянию добавок трихлоруксусной кислоты на процессы катионной полимеризации пентадиена и изопрена под действием окситрихлорида ванадия ($VOCl_3$) были получены в работах [76, 77]. Процессы катионной полимеризации 1,3-диенов под действием $VOCl_3$ протекали с высокой скоростью и выходом полидиенов без добавок инициаторов полимеризации в реакционную массу. При введении в систему CCl_3COOH скорость полимеризации 1,3-диенов и выходы полимеров заметно уменьшались, что принципиально отличалось от аналогичных зависимостей в

случае использования $TiCl_4$ [70-75]. Авторы работ [76, 77] считали, что для обеспечения высокой скорости полимеризации 1,3-диенов в присутствии $VOCl_3$ достаточно содержащихся в реакционной массе концентрации «неконтролируемых» микропримесей воды. Следует отметить, что аналогичное влияние добавок CCl_3COOH было обнаружено в процессах катионной полимеризации изопрена и пентадиена под действием $AlCl_3$ [10] или комплекса Густавсона ($AlCl_3$·ксилол·0.5HCl) [79]. Можно предположить, что при использовании в инициирующих системах «сильных» кислот Льюиса [80], таких как $AlCl_3$ или $VOCl_3$, для успешного проведения процесса не требуется дополнительного введения протонодонорных инициаторов, таких как карбоновые кислоты и другие.

Таким образом, исследование процессов катионной полимеризации 1,3-диенов под действием систем, состоящих из кислот Льюиса и протонодонорных инициаторов, позволило установить новые, ранее неизвестные закономерности, а также выявить характерные особенности элементарных реакций в сложном механизме процесса полимеризации 1,3-диенов.

1.2.2 Полимеризация 1,3-диенов под действием систем на основе относительно «слабых» кислот Льюиса

В серии недавних публикаций [81-89] были подробно изучены процессы катионной полимеризации 1,3-диенов под действием систем на основе относительно «слабых» кислот Льюиса [80], таких как BF_3·OEt_2, $B(C_6F_5)_3$, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ и другие. Характерной особенностью таких процессов являлась более низкая вероятность протекания реакции передачи растущей цепи на двойную связь полидиена, что приводило, как правило, к получению полностью растворимых полимеров с относительно высокой ненасыщенностью.

Так, в работах [81, 82] была исследована катионная полимеризация изопрена в среде хлористого метилена в присутствии систем BF_3·OEt_2–

CCl_3COOH и $BF_3 \cdot OEt_2$–CF_3COOH. При невысоких исходных концентрациях изопрена (от 1.0 до 4.0 моль/л) и температуре 20°C на обеих системах во всем интервале конверсий мономера были синтезированы полностью растворимые полимеры изопрена. Полученные полиизопрены характеризовались невысоким уровнем средних молекулярных масс. Так полиизопрен, полученный с выходом 99.6 мас.% на системе $BF_3 \cdot OEt_2$–CCl_3COOH за 24 час процесса имел следующие молекулярные характеристики: M_n = 2100, M_w = 27000 г/моль, M_w/M_n = 12.9 [81]. Существенным недостатком данных процессов являлась низкая скорость полимеризации изопрена. Высокий выход полиизопренов достигался только за 24 часа процесса [81, 82].

Схожие результаты были получены в работе [83] при исследовании полимеризации изопрена на системе $BF_3 \cdot OEt_2$ – диметилаллиловый спирт. Выход полностью растворимого полиизопрена составлял только 37 мас.% за 5 часов процесса при 20°C, значение M_n полимера составляло 570 г/моль, ненасыщенность 69 мол.%.

Растворимые полимеры изопрена, характеризующиеся относительно высокой ненасыщенностью (71-88 мол.%) и невысокими молекулярными массами были получены в работах [84, 85] с использованием системы $B(C_6F_5)_3$ –1–(4-метоксифенил)этанол. В качестве растворителей процесса полимеризации изопрена использовались хлористый метилен, *α,α,α*-трифтортолуол, нитрометан или вода. Выходы полимеров изопрена не превышали 50 мас.% за 4 процесса.

В работе [86] исследовалась катионная полимеризация изопрена в присутствии системы $B(C_6F_5)_3$–2–циклогексилиденэтанол в среде хлористого метилена. С невысоким выходом (34-60 мас.%) за 24 часа процесса были синтезированы полностью растворимые полимеры изопрена с низкими значениями молекулярных масс (M_n = 910-1740 г/моль, M_w/M_n = 1.5-2.7).

В работах [87, 88] была исследована катионная полимеризация пентадиена и изопрена под действием систем на основе галогенидов цинка ($ZnCl_2$, $ZnBr_2$ и ZnI_2), которые, согласно данным работы [80], также относятся

к «слабым» кислотам Льюиса. Следует отметить, что галогениды цинка не были растворимы в алифатических, ароматических или хлорсодержащих растворителях, поэтому для перевода данных соединений в растворимую форму были предварительно приготовлены их комплексы с диэтиловым эфиром, ацетоном или тетрагидрофураном [81, 82]. В качестве протонодонорных инициаторов процесса полимеризации 1,3-диенов в сочетании с галогенидами цинка использовались трихлоруксусная кислота, HCl или H_2O. Наиболее высокие скорости полимеризации изопрена и пентадиена наблюдались при использовании систем $ZnCl_2$ –CCl_3COOH или $ZnBr_2$ – CCl_3COOH. С увеличением температуры полимеризации с минус 78 до 60 °С выходы полидиенов значительно возрастали (рис.1.4).

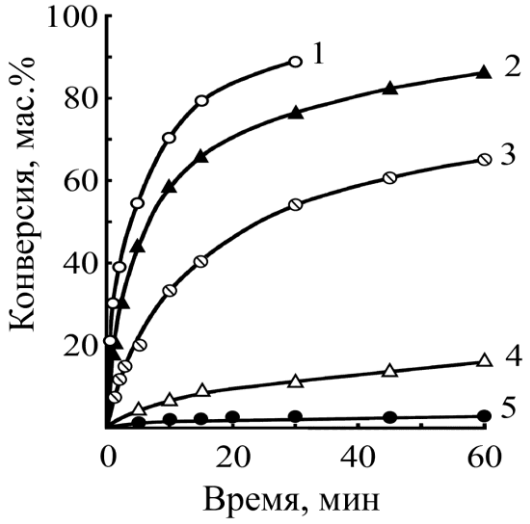


Рисунок 1.4 – Зависимость конверсии мономера от времени процесса полимеризации изопрена под действием системы $ZnBr_2$ – CCl_3COOH при температуре 60 (1), 40 (2), 20 (3), минус 15 (4) и минус 78 (5) °С. Условия полимеризации: $[C_5H_8]$=2.0 моль/л, $[ZnBr_2]$= $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[CCl_3COOH]=5.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[Et_2O]=6.8 \cdot 10^{-2}$ моль/л, CH_2Cl_2 по данным работы [88]

Во всех случаях были синтезированы полностью растворимые полидиены, характеризующиеся относительно низкими значениями средних молекулярных масс и полидисперсности. С ростом температуры полимеризации значения M_n и M_w полидиенов заметно уменьшались. Например, полиизопрен, синтезированный на системе $ZnBr_2$ – CCl_3COOH при температуре минус 15 °С и выходе полимера 81.6 мас.% имел следующие

молекулярные характеристики: M_n = 3400 г/моль, M_w = 14300 г/моль, M_w/M_n = 4.2; а полиизопрен, полученный с таким же выходом при 60 °С – M_n = 2300 г/моль, M_w = 5300 г/моль, M_w/M_n = 2.3 [88]. Ненасыщенность полимеров изопрена находилась на уровне 52-61 мол.% от теоретической.

В работе [89] исследована катионная полимеризация изопрена под действием ионных жидкостей различного строения. Были синтезированы полностью растворимые низкомолекулярные полимеры изопрена ($M_n \leq$ 1450,$M_w/M_n \leq$ 2.4) с ненасыщенностью, близкой к теоретической (85-99 мол.%). Недостатком данного метода являлись низкие скорости полимеризации изопрена. Так, в зависимости от строения ионной жидкости высокие выходы полиизопрена были достигнуты только за 28-150 часов процесса [89].

Таким образом, во всех публикациях, посвященных исследованию катионной полимеризации 1,3-диенов под действием инициирующих систем на основе относительно «слабых» кислот Льюиса отмечаются невысокие значения средних молекулярных масс и полидисперсности полидиенов, а также относительно высокая ненасыщенность полученных полимеров. Недостатком такого подхода являются низкие скорости полимеризации 1,3-диенов и выходы полидиенов, что затрудняет использование данного метода в практических целях.

1.2.3 Полимеризация 1,3-диенов под действием систем на основе кислот Льюиса в сочетании с алкилгалогенидами различного строения

Другим интересным подходом к синтезу растворимых «катионных» полидиенов является использованием инициирующих систем на основе $TiCl_4$, $VOCl_3$, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ в сочетании с алкилгалогенидами различного строения [37, 87, 88, 90-96].

Впервые синтез растворимого полиизопрена с использованием системы $TiCl_4$ – *трет*-бутилхлорид (ТБХ) был описан в работе 1971 года чехословацких ученых [37]. Процесс полимеризации изопрена проводился в среде хлористого

метилена в течении 3 часов при температуре 25 °С при мольном соотношении ТБХ к $TiCl_4$, равном 1 к 1. Данные по выходу полиизопрена в работе [37] отсутствуют.

В более поздней работе [91] был описан синтез полиизопрена в смеси гексана и хористого метила при температуре минус 60 °С в присутствии системы $TiCl_4$ – диметилаллилбромид (ДМАБ) при мольном соотношении ДМАБ к $TiCl_4$, равном 1 к 1. По мнению авторов работы [91], инициирование процесса полимеризации осуществлялось диметилаллильным карбкатионом, образующимся при взаимодействии $TiCl_4$ и ДМАБ. Синтезированный полиизопрен характеризовался пониженной ненасыщенностью, что объяснялось авторами работы [91] протеканием реакции внутримолекулярной циклизации с образованием шестичленных циклических структур.

В недавней работе [92] была описана катионная полимеризация 2,4-диметил-1,3-пентадиена в присутствии системы $TiCl_4$ – 2-хлор-2,4,4-триметилпентан. Процесс полимеризации проводился в среде *н*-гексана или смеси *н*-гексана с хлористым метилом при температуре минус 70 °С. Конверсия мономера за 30 минут процесса составляла 100 мас.%, значения M_n синтезированного полимера находились в интервале от 3800 до 7000 г/моль, а значения M_w/M_n – от 1.5 до 1.7.

Авторы работы [93] подробно исследовали катионную полимеризацию бутадиена в среде хлористого метилена в присутствии системы $TiCl_4$ – ТБХ. Для подавления побочной реакции гелеобразования в процессе полимеризации бутадиена использовался значительный избыток ТБХ по отношению к $TiCl_4$. Такой прием позволил впервые синтезировать полностью растворимый «катионный» полибутадиен во всем интервале конверсий мономера. Было уставлено, что скорость полимеризации бутадиена определяется температурой процесса и соотношением ТБХ к $TiCl_4$ в инициирующей системе (табл.1.6). Независимо от температуры процесса реакция полимеризации бутадиена характеризовалась первым порядком по мономеру во всем исследованном интервале соотношений ТБХ к $TiCl_4$. Образование НФ в составе полибутадиена наблюдалось только при

Таблица 1.6 – Результаты полимеризации бутадиена на системе $TiCl_4$ – ТБХ при различных температурах (Т) процесса и мольных соотношениях ТБХ к $TiCl_4$ по данным работы [93]

Т, °С	ТБХ / $TiCl_4$	Время, мин	Конверсия, мас.%	Содержание НФ, мас.%	Молекулярные характеристики		
					$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w / M_n
20	50	60	12.9	0	2.8	8.1	2.9
		240	42.4	0	2.9	14.7	5.1
		1440	95.4	0	3.0	20.8	6.9
	100	60	15.3	0	1.6	4.3	2.7
		240	49.6	0	1.8	6.8	3.8
		1440	99.0	0	2.1	8.4	4.0
	300	60	19.2	0	1.2	3.0	2.5
		240	56.0	0	1.3	3.3	2.5
		1440	99.9	0	1.7	3.5	2.1
-78	50	2	18.1	0	3.6	10.1	2.8
		5	39.5	0	4.3	16.0	3.7
		60	98.8	39.4	2.9	28.7	9.9
	100	2	21.6	0	3.0	8.8	2.9
		5	50.6	0	3.3	12.5	3.9
		30	98.5	0	3.9	24.4	6.3
	300	2	38.1	0	2.0	5.4	2.7
		5	69.0	0	2.3	10.8	4.7
		15	97.1	0	2.4	11.0	4.6

Условия полимеризации: $[C_4H_6]$ = 4.0 моль/л, $[TiCl_4] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, CH_2Cl_2.

температуре минус 78 °С и мольном соотношении ТБХ к $TiCl_4$, равном 50 к 1, и ниже (табл.1.6). С увеличением соотношения ТБХ к $TiCl_4$ значения средних молекулярных масс полимера уменьшались (табл.1.6), что было связано с увеличением вероятности передачи растущей цепи на ТБХ [93]. Как видно из данных таблицы 1.6, существенным недостатком процесса полимеризации бутадиена на системе $TiCl_4$ – ТБХ являлась низкая скорость процесса при технологически удобных температурах (20 °С). Высокий выход полибутадиена при 20 °С достигался только за 24 часа процесса (табл.1.6). В работе [93] был проведен расчет содержания начальных *трет*-бутильных и концевых хлорсодержащих звеньев, а также значений функциональностей макромолекул по начальным и концевым группам для полимеров, синтезированных при различных конверсиях мономера (табл. 1.7). Как видно из данных таблицы 1.7,

Таблица 1.7 – Зависимость содержания начальных *трет*-бутильных и концевых хлорсодержащих звеньев от конверсии мономера и продолжительности процесса полимеризации по данным работы [93][1]

Время, мин	Конверсия, мас.%	$^{2}H_c$, мол.%	Суммарное содержание начальных звеньев, мол.%	$^{3}F_n$ по начальным звеньям	Суммарное содержание концевых звеньев, мол.%	$^{4}F_n$ по концевым звеньям
0.5	16.8	90	11.5	3.6	9.8	2.7
1	27.4	88	11.6	3.7	10.5	3.0
3	51.0	85	14.7	4.9	12.5	3.6
5	69.0	81	15.5	5.8	14.5	4.6
15	97.1	75	16.1	6.1	14.5	4.7

[1]Условия полимеризации: $[C_4H_6]$ = 4.0 моль/л, $[TiCl_4] = 1.5 \cdot 10^{-2}$, [ТБХ] = 4.5 моль/л, (-78 °С), CH_2Cl_2. $^{2}H_c$ – ненасыщенность, $^{3}F_n$ – функциональность макромолекул по начальным группам, $^{4}F_n$ – функциональность макромолекул по концевым группам.

с ростом конверсии бутадиена ненасыщенность полибутадиена уменьшалась с 90 до 75 мас.%, общее содержание начальных звеньев увеличивалось с 11.5 до 16.1 мол.%, а концевых звеньев – с 9.8 до 14.7 мол.%. Кроме того, с увеличением продолжительности процесса полимеризации возрастала функциональность макромолекул полибутадиена по начальным и концевым группам. Данные факты позволили авторам работы [93] сделать вывод о протекании реакции передачи растущей цепи на двойную связь полибутадиена, в ходе которой формировались разветвленные макромолекулы, «несущие» несколько начальных и концевых звеньев.

В работах [94, 95] был подробно исследован процесс катионной полимеризации изопрена на системе $TiCl_4$ – ТБХ, а также предложен механизм процесса полимеризации. Как и в случае полимеризации бутадиена [93], процесс полимеризации изопрена характеризовался первым порядком по мономеру (рис.1.5). Как видно из данных рисунка 1.5, скорость полимеризации изопрена значительно увеличивалась с ростом соотношения ТБХ к $TiCl_4$ и

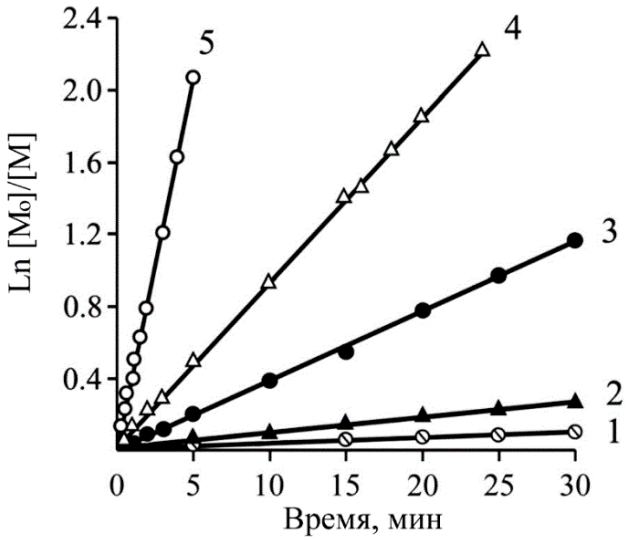


Рисунок 1.5 – Зависимости ln[M_0]/[M] от продолжительности полимеризации изопрена на системе $TiCl_4$ – ТБХ при различных соотношениях ТБХ к $TiCl_4$ и температурах процесса. Условия полимеризации: [C_5H_8] = 4.0 моль/л, [$TiCl_4$] = 0.015 моль/л. Мольные соотношения ТБХ к $TiCl_4$: 5 (1); 20 (2); 300 (3–5). Температура: 20 °С (1–3), (-20) °С (4) и (-78) °С (5) по данным работы [94]

уменьшении температуры процесса (рис.1.5). Независимо от условий проведения процесса полимеризации с ростом конверсии мономера наблюдалось возрастание значений M_n, M_w и M_w/M_n полиизопрена, уменьшение ненасыщенности полимеров и увеличение функциональности макромолекул по начальным *трет*-бутильным и концевым хлорсодержащим группам (табл.1.8). На основании полученных в работах [94, 95] экспериментальных данных был предложен механизм процесса полимеризации изопрена под действием инициирующей системы $TiCl_4$ – ТБХ. По мнению авторов работы [94], инициирование процесса полимеризации происходило в результате взаимодействия ТБХ с $TiCl_4$ с образованием ионной пары **а** (схема 1.5). Внедрение первой молекулы мономера приводило к формированию активного центра полимеризации **А** (схема 1.5). Рост полимерной цепи осуществлялся за счет последовательного присоединения молекул мономера на активном центре полимеризации **А** с образованием растущей полимерной цепи **В**. Передача растущей цепи на ТБХ приводила к образованию концевой хлораллильной группы TI и регенерации ионной пары

Таблица 1.8 – Зависимость ненасыщенности полиизопрена, содержания начальных *трет*-бутильных и концевых хлорсодержащих звеньев, а также функциональности макромолекул по начальным и концевым звеньям от температуры полимеризации (Т) и выхода полимера, по данным работы [94][1]

Т °С	Выход полимера, мас.%	$^{2}H_c$, мол.%	Начальные группы		Концевые группы	
			Содержание *трет*-бутильных групп	$^{3}F_n$ (^{t}Bu)	Содержание хлорсодержащих групп	$^{4}F_n$ (КЗ)
-78	13.3	87	3.8	4.0	1.2	1.3
	21.2	86	4.4	5.1	1.4	1.7
	32.3	80	5.1	6.2	1.7	2.1
-20	11.7	80	6.0	2.6	1.8	0.8
	19.6	79	7.1	2.9	2.6	1.1
	38.6	77	8.5	3.7	3.5	1.6
	77.0	69	10.2	7.1	3.7	2.7
+20	42.8	73	13.1	3.0	8.8	1.9

[1]Условия полимеризации: $[C_5H_8]$ = 4.0 моль/л, $[TiCl_4] = 1.5 \cdot 10^{-2}$, [ТБХ] = 4.5 моль/л. $^{2}H_c$ – ненасыщенность, $^{3}F(^{t}Bu)$ – функциональность макромолекул по начальным группам, $^{4}F(КЗ)$ – функциональность макромолекул по концевым группам.

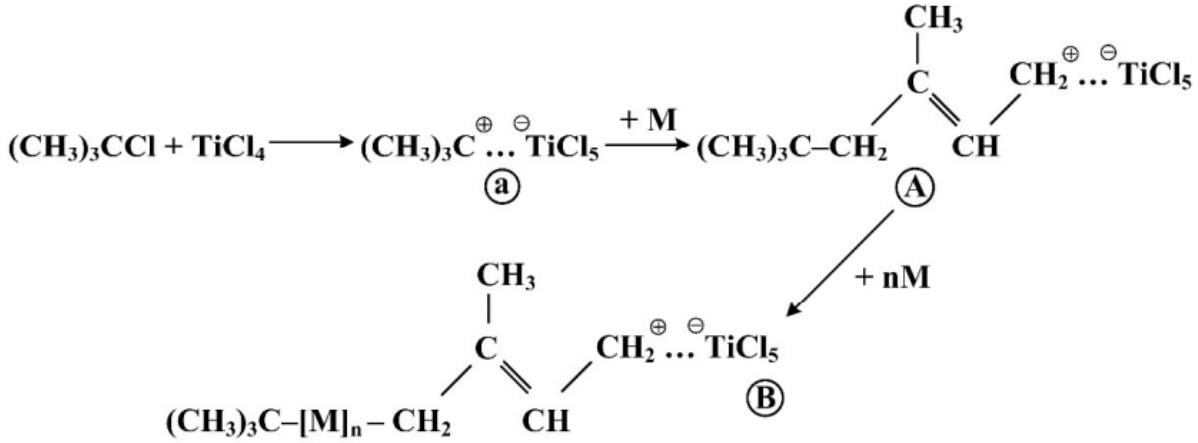


Схема 1.5 – Предполагаемые механизмы реакций инициирования и роста цепи при катионной полимеризации изопрена под действием системы $TiCl_4$ – ТБХ по данным работы [94]

а (схема 1.6). Другой реакцией ограничения растущей цепи являлась передача цепи на двойную связь полиизопрена (схема 1.7).

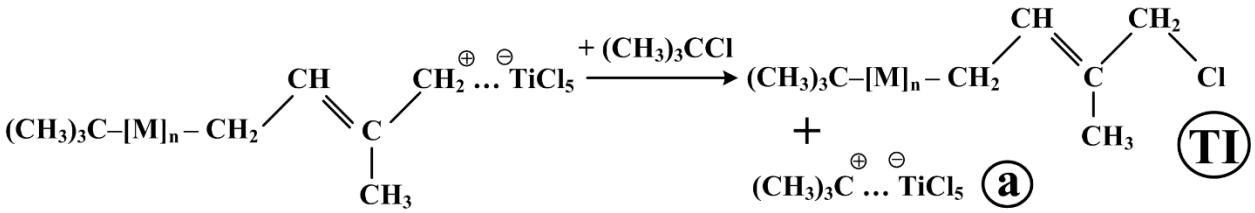


Схема 1.6 – Предполагаемый механизм реакции передачи растущей полимерной цепи на ТБХ по данным работы [94]

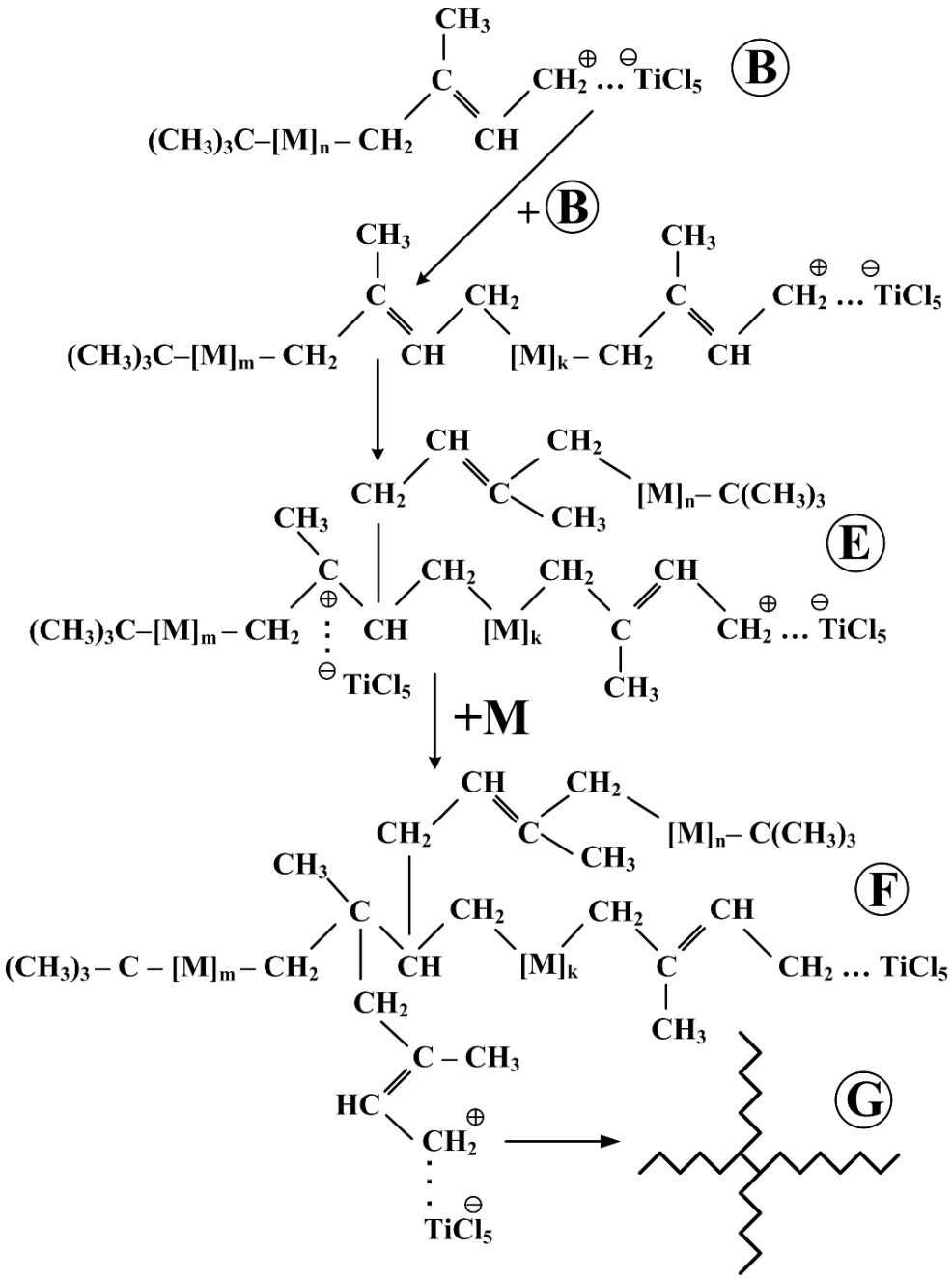


Схема 1.7 – Предполагаемый механизм реакции передачи растущей полимерной цепи на двойную связь полимера по данным работы [94]

Взаимодействие растущей полимерной цепи **B** с двойной связью «своей» или «чужой» макромолекулы приводило к образованию макрокатиона **E**, который при дальнейшем взаимодействии с мономером образовывал разветвленные макромолекулы **F** и **G** (схема 1.7). Образующиеся разветвленные макромолекулы полиизопрена характеризовались пониженной ненасыщенностью и имели в своем составе несколько начальных *трет*-бутильных и концевых хлораллильных звеньев [94]. Аналогичные результаты были получены в работах [90, 96], посвященных изучению процессов полимеризации пентадиена в присутствии систем $VOCl_3$ – ТБХ [90] и $TiCl_4$ – ТБХ [96].

В работах [87, 88] было обнаружено, что введение ТБХ в систему позволяет активировать реакцию катионной полимеризации пентадиена и изопрена в присутствии $ZnBr_2$ и $ZnCl_2$. Как видно из данных таблицы 1.9, системы $ZnBr_2$ – ТБХ и $ZnCl_2$ – ТБХ позволяли с высоким выходом синтезировать полностью растворимый полиизопрен с невысокими значениями средних молекулярных масс.

Таблица 1.9 – Результаты катионной полимеризации изопрена при 20 °C под действием систем ZnX_2 (X = Cl или Br) – ТБХ, по данным работы [88][1]

ZnX_2	ТБХ / ZnX_2, моль/моль	Время, час	Конверсия изопрена, мас.%	Молекулярные характеристики		
				$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
$ZnCl_2$	50	1.0	66.3	0.8	2.1	2.6
$ZnBr_2$	5	1.0	29.2	0.6	1.7	2.8
	10	1.0	49.8	0.7	2.4	3.4
	50	1.0	78.6	0.6	2.2	3.7
	100	1.0	92.5	0.6	2.4	4.0

[1]Условия полимеризации: $[C_5H_8]$ = 2.0 моль/л, $[ZnX_2]$ = 0.02 моль/л, $[Et_2O]$ = 0.182 моль/л, CH_2Cl_2.

Таким образом, варьирование природы кислоты Льюиса и условий полимеризации приводило к эффективному контролированию молекулярных характеристик полидиенов.

Таким образом, анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что катионная полимеризация сопряженных диенов на инициирующих системах на основе кислот Льюиса в сочетании с алкилгалогенидами

различного строения позволяет синтезировать полностью растворимые полимеры с контролируемыми молекулярными характеристиками. Однако, недостатком известных инициирующих систем на основе алкилгалогенидов является невысокая скорость полимеризации 1,3-диенов при технологически удобной температуре процесса (20 °С).

1.2.4 Современные представления о строении макромолекул полидиенов, синтезированных методом катионной полимеризации

Строение полимерной цепи полидиенов, синтезированных методом катионной полимеризации, на протяжении длительного времени является предметом острых дискуссий [1, 5, 7-10, 12, 94, 95]. Различными экспериментальными методами было установлено, что «катионные» полидиены, как правило, характеризуются пониженной ненасыщенностью полимерной цепи [10, 12, 34, 37, 96]. В литературе существует два взгляда на причины формирования полидиенов с пониженной ненасыщенностью. Исторически первой научной гипотезой, объясняющей пониженную ненасыщенность полидиенов, являлось предположение о протекании в ходе катионной полимеризации 1,3-диенов побочной реакции внутримолекулярной циклизации с образованием шестичленных циклических структур (см. раздел 1.1, схемы 1.1-1.3).

В основе другого объяснения пониженной ненасыщенности полидиенов лежат полученные экспериментальные данные о протекании побочной реакции передачи растущей цепи на двойную связь «своей» или «чужой» макромолекулы полидиена с формированием разветвленных и частично сшитых макромолекул [94-96]. Рассмотрим результаты изучения строения полимерной цепи «катионных» полидиенов, представленные в публикациях последнего периода.

Строение «катионного» полибутадиена

Известно, что мономерное звено бутадиена в ненасыщенной части цепи

может находиться в виде трех возможных структур: 1,4-*цис*-, 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев, а также их сочетаний (схема 1.8) [1, 6, 10].

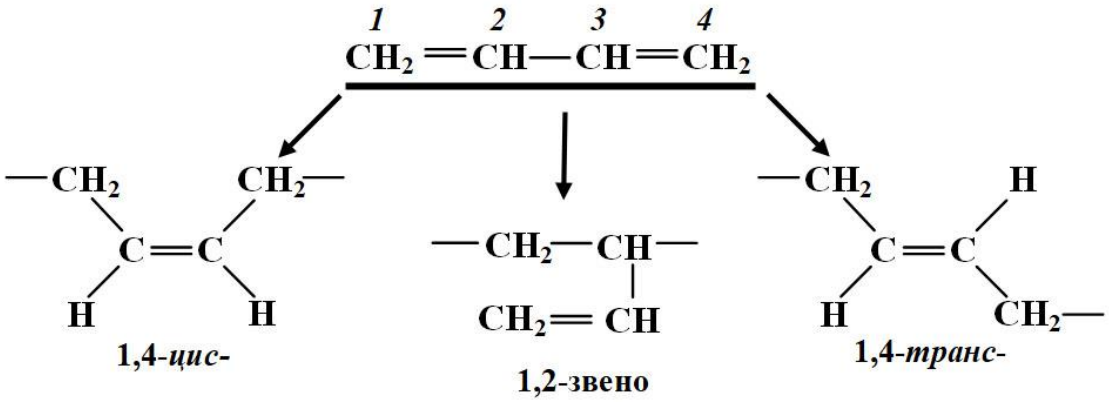


Схема 1.8 – Строение мономерного звена в полимерной цепи полибутадиена по данным работ [1, 6, 10]

Наиболее подробно строение ненасыщенной части основной полимерной цепи полибутадиена, синтезированного под действием катионной инициирующей системы исследовано в работе [97]. На рисунке 1.6 представлены алифатическая и олефиновая области ^{13}C ЯМР-спектра полибутадиена.

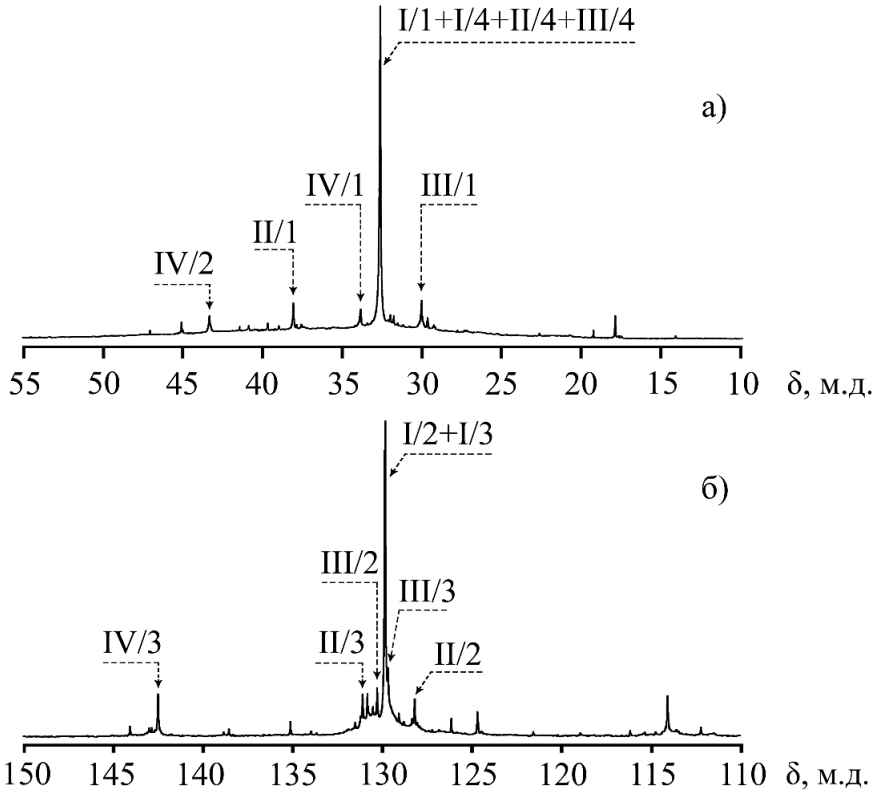
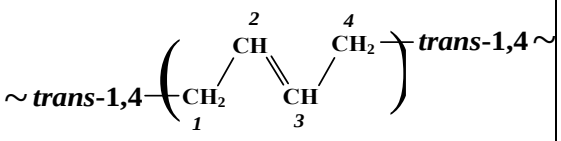
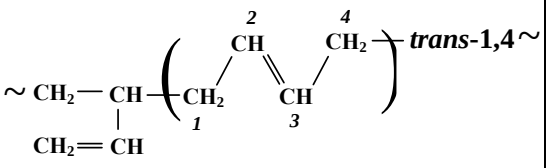
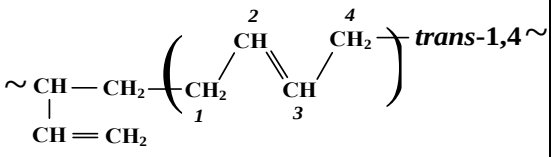
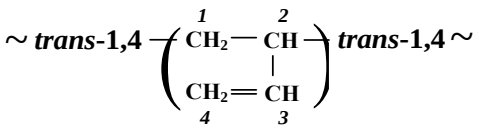


Рисунок 1.6 – Алифатическая (а) и олефиновая (б) области ^{13}C ЯМР спектров «катионного» полибутадиена, синтезированного в присутствии системы $TiCl_4$–CF_3COOH по данным работы [97]

На основании анализа сигналов атомов углерода в ^{13}C ЯМР-спектре полибутадиена было установлено, что доминирующими структурами в полимерной цепи полибутадиена являлись 1,4-*транс*-звенья, расположенные в триаде 1,4-*транс*-структур (структура I, табл.1.10).

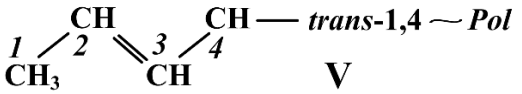
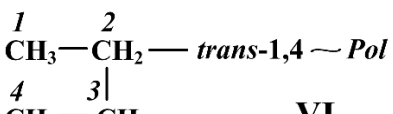
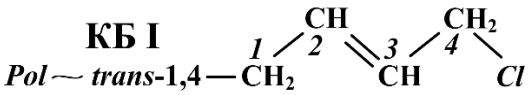
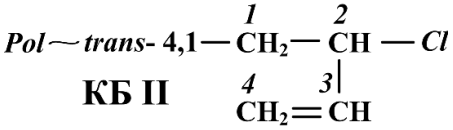
Таблица 1.10 – Химические сдвиги (δ) атомов углерода и водорода в структурных звеньях основной полимерной цепи полибутадиена, синтезированного на системе $TiCl_4$–CF_3COOH по данным работы [97]

№№ струк-тур	Структуры полимерной цепи	Атомы	δ, м.д.			
			1	2	3	4
I		^{13}C	32.6	129.8	129.8	32.6
		^{1}H	2.05	5.42	5.42	2.05
II		^{13}C	38.0	128.2	131.1	32.6
		^{1}H	2.05	5.40	5.42	2.05
III		^{13}C	30.0	130.3	129.6	32.6
		^{1}H	1.94-2.04	5.40	5.42	2.05
IV		^{13}C	33.8	43.3	142.5	114.1
		^{1}H	1.28; 1.45	2.06	5.58	4.96-5.01

Кроме того, в структуре полибутадиена были обнаружены сигналы атомов углерода 1,4-*транс*-звена, которое связано с алифатическим метиновым атомом углерода 1,2-звена и с 1,4-*транс*-звеном (структура II, табл.1.10). В структуре полимерной цепи полибутадиена были также обнаружены сигналы атомов углерода 1,4-*транс*-звена, которое связано с алифатическим метиленовым атомом углерода 1,2-звена, и с 1,4-*транс*-звеном (структура III, табл.1.10), а также сигналы атомов углерода 1,2-звена, которое расположено между двумя 1,4-*транс*-звеньями (структура IV, табл.1.10). Звенья с 1,4-*цис*-структурой в составе цепи катионного полибутадиена отсутствуют. На

основании расчета по методике, разработанной в работе [97], было установлено, что полимерная цепь полибутадиена состоит на 82 мол.% из 1.4-*транс*-звеньев и на 18 мол.% из 1,2-звеньев. Кроме того, в работе [97] установлено строение начальных и концевых звеньев в макромолекулах полибутадиена. В структуре полимера были идентифицированы начальные звенья, представляющие собой 1,4-*транс*-звенья (структура V, табл.1.11), а также 1,2-звенья (структура VI, табл.1.11), образующиеся в результате инициирования реакции полимеризации протоном.

Таблица 1.11 – Химические сдвиги (δ) атомов углерода и водорода в начальных и концевых звеньях полибутадиена, синтезированного на системе $TiCl_4$–CF_3COOH по данным работы [97].

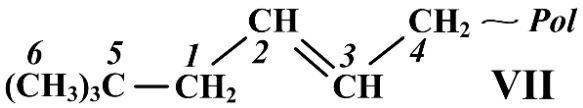
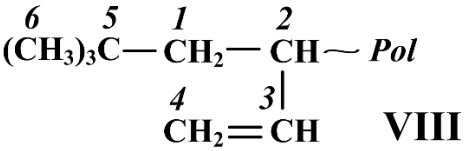
Строение и обозначения структур терминальных звеньев		Атом углерода	Тип атома углерода	δ, м.д.	
				^{13}C	^{1}H
Начальные звенья	 V	1	CH_3	17.8	1.65
		2	CH	124.7	5.48
		3	CH	130.8	5.54-5.58
		4	CH_2	32.6	2.05
	 VI	1	CH_3	19.2	0.98, 1.00
		2	CH	39.6	1.97-2.01
		3	CH	144.0	5.78-5.82
		4	CH_2	112.1	4.94-5.02
Концевые звенья	 КБ I	1	CH_2	32.6	2.05
		2	CH	135.1	5.78-5.84
		3	CH	126.1	5.64-5.68
		4	CH_2	45.0	4.03-4.04
	 КБ II	1	CH_2	37.5	2.12-2.18
		2	CH	61.9	4.34-4.38
		3	CH	138.5	5.92-5.96
		4	CH_2	116.1	5.18-5.26

Концевые звенья полибутадиена представляли собой хлораллильные звенья с 1,4-*транс*- (КБ I) или 1,2-структурой (КБ II) (табл. 1.11).

В работе [93] было установлено, что при использовании инициирующей системы $TiCl_4$–*трет*-бутилхлорид начальные звенья полимерной цепи полибутадиена представляли собой *трет*-бутильный фрагмент инициатора

(*трет*-бутилхлорида), связанный с 1,4-*транс*- или 1,2-звеньями полимера (табл.1.12).

Таблица 1.12 – Химические сдвиги (δ) атомов углерода в *трет*-бутильных начальных звеньях полибутадиена по данным работы [93]

Строение и обозначение структур начальных звеньев	Атом углерода	Тип атома углерода	δ, м.д.
			^{13}C
 VII	1	CH_2	47.0
	2	CH	127.4
	3	CH	131.9
	4	CH_2	32.0
	5	C	30.7
	6	CH_3	29.2
 VIII	1	CH_2	48.0
	2	CH	43.8
	3	CH	141.8
	4	CH_2	112.9
	5	C	31.1
	6	CH_3	30.1

В данной работе было показано, что начальные *трет*-бутильные звенья в макромолекулах полибутадиена образуются в результате протекания реакции инициирования катионной полимеризации *трет*-бутильными катионами. На рисунке 1.7 представлены алифатическая и олефиновая области ^{13}C ЯМР-спектров полибутадиена, синтезированного на системе $TiCl_4$–*трет*-бутилхлорид [93]. На основании спектральных сигналов было установлено, что строение основной полимерной цепи полибутадиена практически не отличается от полибутадиена, полученного на системе $TiCl_4$ – CF_3COOH [97]. Количественный расчет содержания структурных звеньев в основной полимерной цепи показал следующие результаты: 1,4-*транс*-звенья – 81 мол.%, 1,2-звенья – 19 мол.% [93], что практически совпадает с результатами для полибутадиена, синтезированного на системе $TiCl_4$ – CF_3COOH.

Концевые звенья полибутадиена, синтезированного на инициирующей $TiCl_4$–ТБХ, представляли собой хлораллильные звенья со структурами КБ I и КБ II (табл.1.11), то есть характеризовались идентичной структурой с

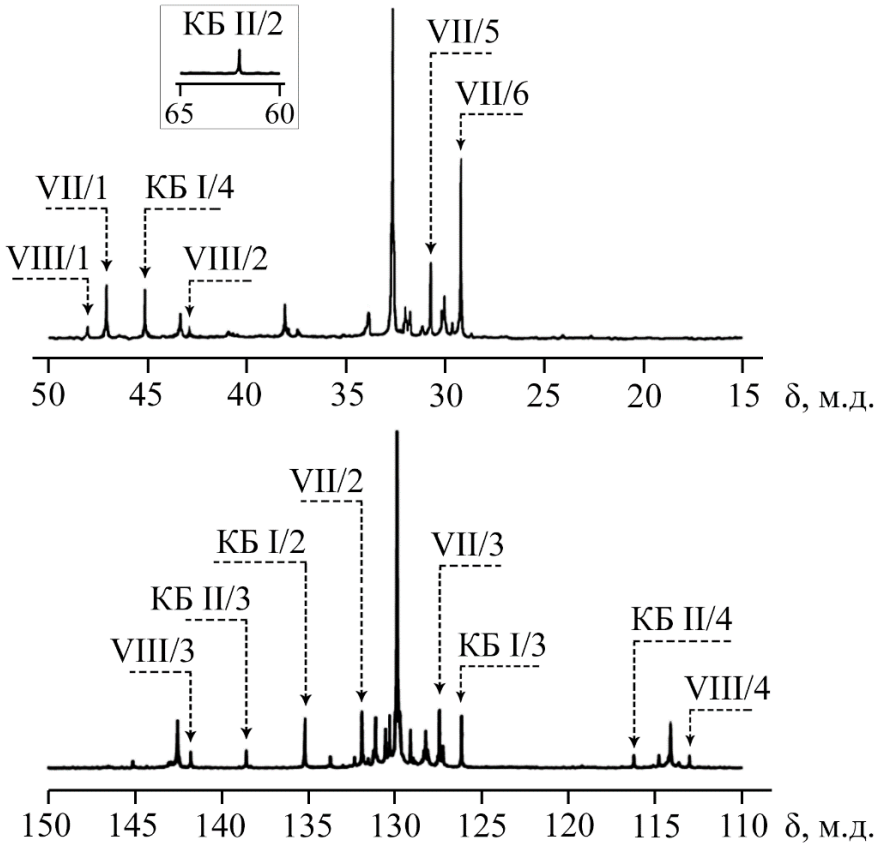


Рисунок 1.7 – Алифатическая (а) и олефиновая (б) области ^{13}C ЯМР-спектра «катионного» полибутадиена, синтезированного на системе $TiCl_4$ – ТБХ по данным работы [93]

концевыми звеньями полибутадиена, полученного на системе $TiCl_4$–CF_3COOH. Важно отметить, что на ^{13}C ЯМР-спектрах полибутадиенов, синтезированных под действием систем $TiCl_4$ – CF_3COOH и $TiCl_4$ – ТБХ, не было обнаружено сигналов атомов углерода, находящихся в составе шестичленных циклических структур (схемы 1.1, 1.2). Это свидетельствовало о том, что предполагаемая в работах [19, 20] реакция внутримолекулярной циклизации не протекала в ходе катионной полимеризации бутадиена под действием вышеуказанных инициирующих систем.

Таким образом, было установлено, что ненасыщенная часть полимерной цепи катионного полибутадиена состояла из 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев с различным типом присоединения. При инициировании реакции полимеризации системой $TiCl_4$–CF_3COOH макромолекулы полибутадиена содержали начальные звенья с 1,4-*транс*- и 1,2-структурой, образующиеся в

результате протонного инициирования процесса полимеризации. В случае инициирования реакции системой $TiCl_4$–*трет*-бутилхлорид начальные звенья представляли собой *трет*-бутильные группы, связанные с 1,4-*транс*- или 1,2-звеньями полибутадиена. Во всех случаях в полимерной цепи катионного полибутадиена были идентифицированы два типа концевых хлораллильных звеньев с 1,4-*транс*- и 1,2-структурами.

Строение «катионного» полиизопрена

Согласно литературным данным [1, 2, 5, 6], мономерные звенья ненасыщенной части полимерной цепи полиизопрена могут иметь четыре различные конфигурации:1,4-*цис*-, 1,4-*транс*-, 1,2- и 3,4-звено (схема.1.9).

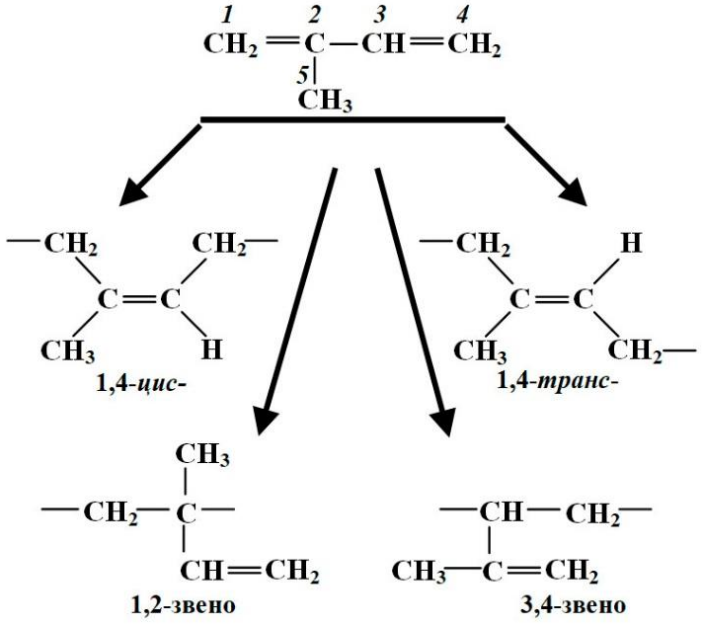


Схема 1.9 – Строение мономерного звена в полимерной цепи полиизопрена по данным работы [1, 2, 6]

Наиболее подобно строение полимерной цепи и структура терминальных звеньев макромолекул полиизопрена, синтезированного методом катионной полимеризации, были исследованы в работах [98, 99]. На рисунке 1.8 представлены алифатическая и олефиновая области ^{13}C ЯМР-спектра полиизопрена, синтезированного на системе $TiCl_4$–ТБХ (рис.1.8).

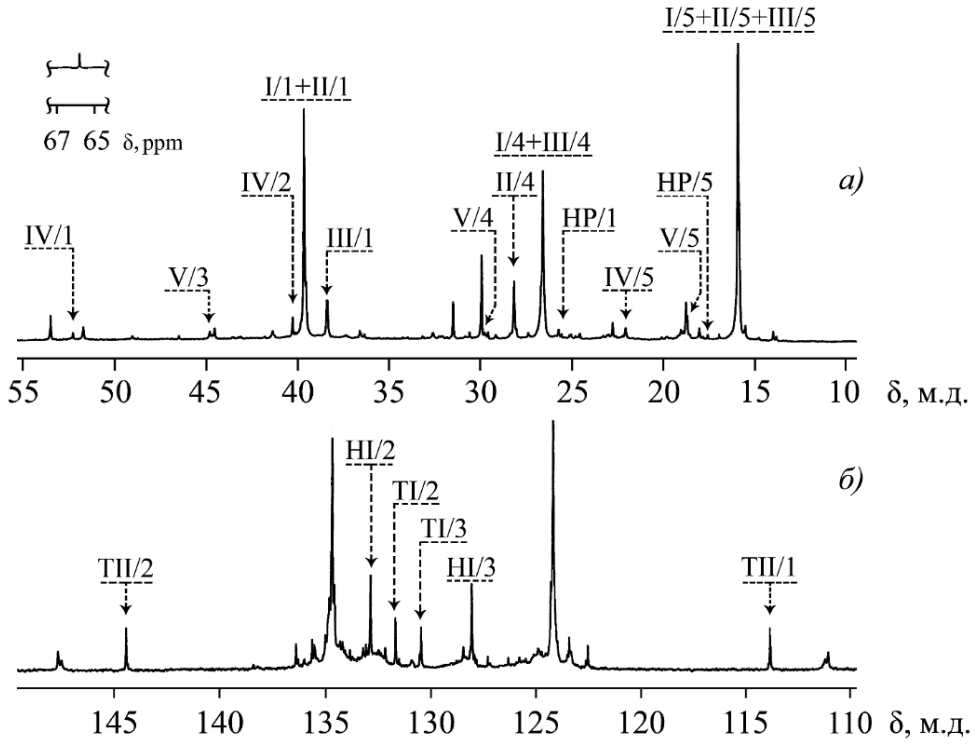
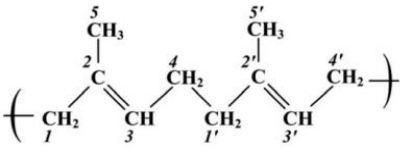
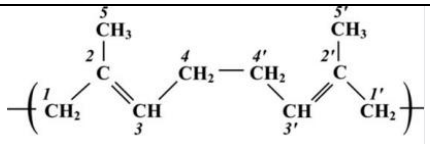
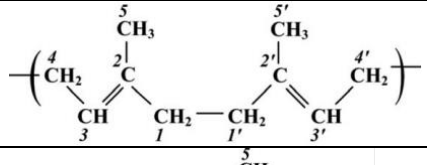
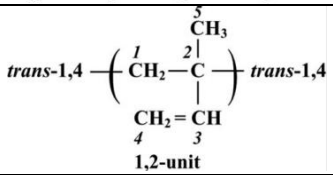
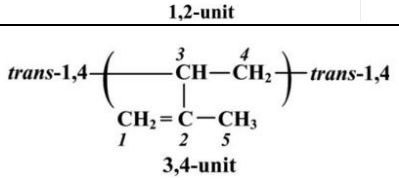


Рисунок 1.8 – Алифатическая (*а*) и олефиновая (*б*) области ^{13}C ЯМР-спектра, синтезированного под действием системы $TiCl_4$ – ТБХ по данным работы [99]

В работах [98, 99] было установлено, что доминирующей структурой в основной полимерной цепи полиизопрена являются 1,4-*транс*-звенья с различным типом присоединения: «голова к хвосту» (структура I), «хвост к хвосту» (структура II) и «голова к голове» (структура III) (табл.1.13). Кроме того, в полимерной цепи полиизопрена присутствовали 1,2- (структура IV) и 3,4-звенья (структура V) (табл.1.13), а также полностью отсутствовали сигналы атомов углерода 1,4-*цис*-звеньев. Важно отметить, что на ^{13}C ЯМР-спектрах полиизопрена полностью отсутствовали сигналы атомов углерода, располагающихся в предполагаемых шестичленных циклических структурах [12, 37, 39, 83-85] (схема 1.3).

На рисунке 1.9 приведены расчетные значения химических сдвигов атомов углерода в моно-, ди- и трициклических шестичленных структурах. На основании проведенного расчета было установлено, что шестичленные циклические структуры должны иметь сигналы метиленовых атомов углерода в области δ от 16,3 до 20,4 м.д., а также сигналы метиновых атомов углерода в области δ 52,6–60,9 м.д. независимо от числа циклов в структуре (рис.1.9).

Таблица 1.13 – Химические сдвиги (δ) сигналов атомов углерода и водорода в звеньях ненасыщенной части основной полимерной цепи «катионного» полиизопрена по данным работ [98, 99]

№№ струк-тур	Структуры основной полимерной цепи	Атомы	δ, м.д.				
			1, 1'	2, 2'	3, 3'	4, 4'	5, 5'
I		^{13}C	39.8	134.7	124.2	26.6	15.9
		^{1}H	2.01	–	5.14	2.08	1.62
II		^{13}C	39.7	134.7	124.2	28.2	15.9
		^{1}H	2.08	–	5.14	2.03	1.62
III		^{13}C	38.4	134.7	124.2	26.6	15.9
		^{1}H	2.07	–	5.14	2.01	1.62
IV		^{13}C	51.7	40.3	147.6	111.0	22.1
		^{1}H	2.03	–	5.79	4.86-4.97	0.97
V		^{13}C	111.2	147.5	44.8	32.6	18.1
		^{1}H	4.66-4.72	–	2.25	1.28	1.62

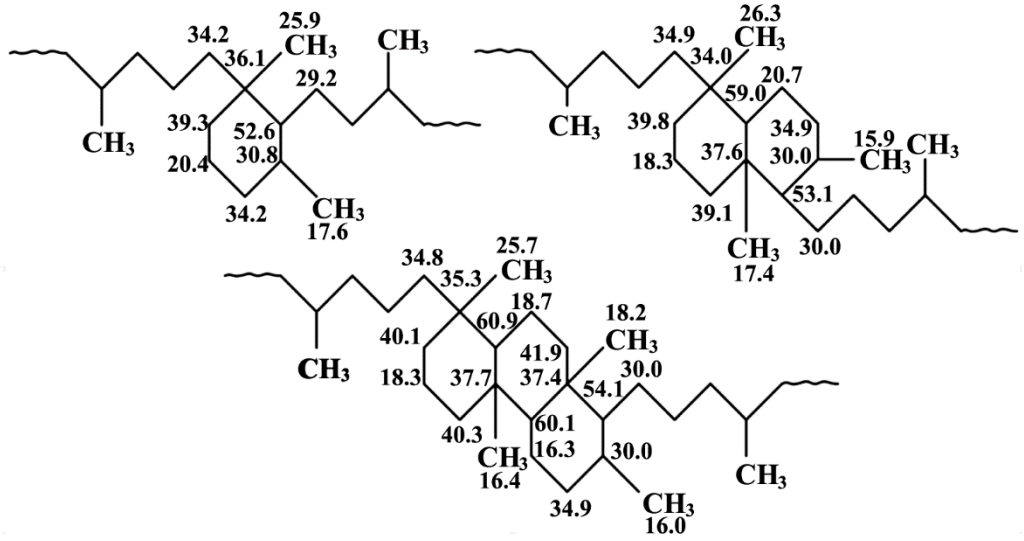


Рисунок 1.9 – Расчетные значения химических сдвигов сигналов атомов углерода (указаны цифрами) в предполагаемых в работах [12, 37, 39] шестичленных циклических структурах по данным работы [99]

Корректность полученных результатов по расчетам положения сигналов атомов углерода в шестичленных циклических структурах подтверждена гидрированного полиизопрена, синтезированного на системе $TiCl_4$–*трет*-бутилхлорид. На рисунке 1.10 представлены фрагменты «стандартного» ^{13}C ЯМР-спектра (а) и DEPT-135° ^{13}C ЯМР-спектра (б) образца гидрированного полиизопрена.

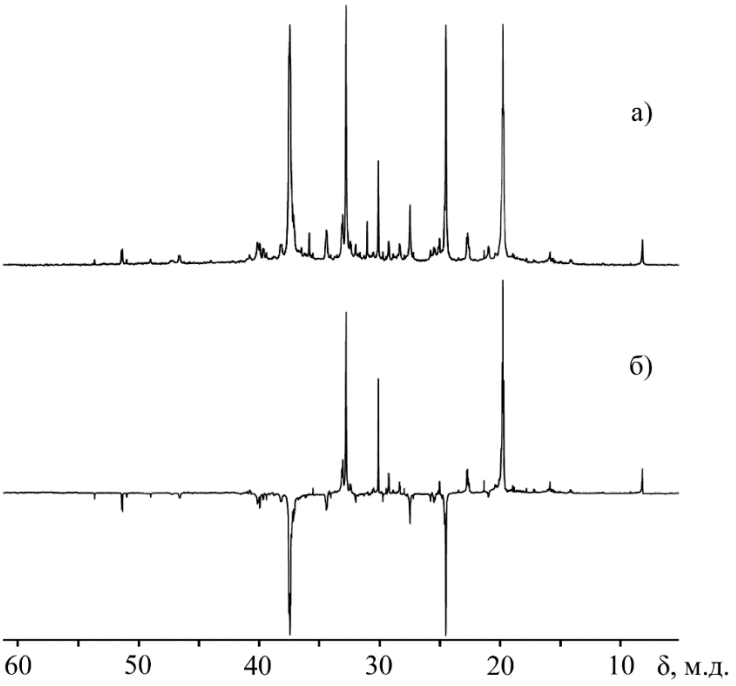
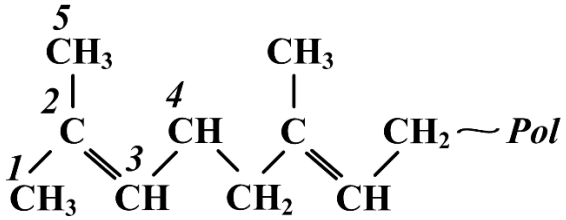


Рисунок 1.10 – Фрагменты «стандартного» ^{13}C ЯМР-спектра (а) и DEPT-135° ^{13}C ЯМР-спектра (б) гидрированного полиизопрена с исходной ненасыщенностью 68 мол.% по данным работы [99]

Как видно из DEPT-135° ^{13}C ЯМР-спектра гидрированного полиизопрена, на спектре отсутствовали сигналы метиленовых атомов углерода, имеющих отрицательный инкремент в области δ 16,3–20,4 м.д., а также сигналы метиновых атомов углерода, имеющих положительный инкремент в области δ 52,6–60,9 м.д.(рис.1.10). На основании этих данных авторы работы [99] пришли к выводу, что в полимерной цепи катионного полиизопрена отсутствуют шестичленные циклические структуры. Данные результаты, по мнению авторов работы [99], позволили однозначно заключить, что снижение ненасыщенности полиизопрена, синтезированного по катионному механизму,

не является результатом внутримолекулярной циклизации, а является следствием формирования разветвленных структур, образующихся в результате взаимодействия растущих полимерных цепей с двойной связью полиизопрена с созданием узла разветвления (схема 1.7).

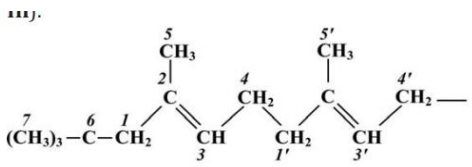
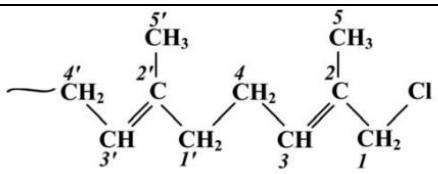
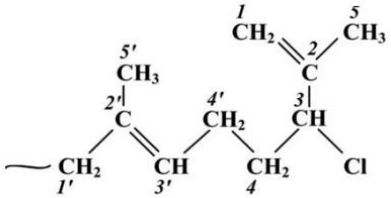
Что касается строения начальных звеньев полимерной цепи «катионного» полиизопрена, то в работах [73, 98, 99] было установлено, что при инициировании процесса катионной полимеризации изопрена протоном начальное звено имело следующее строение (структура VI):



VI

Замена протонного инициатора в реакции полимеризации изопрена на карбкатионный, например, *трет*-бутилхлорид, приводила к изменению строения начальной группы. Так, при проведении процесса катионной полимеризации изопрена на системе $TiCl_4$–*трет*-бутилхлорид начальным звеном являлась *трет*-бутильная группа, связанная с 1,4-*транс*-звеном (структура VII, табл.1.14). Как видно из данных ^{13}C ЯМР-спектра полиизопрена, полученного на инициирующей системе $TiCl_4$ – ТБХ, на спектре появлялись два новых сигнала с δ 30,0 м.д. (VII/7) и 31,5 м.д. (VII/6), соответствующих метильному и четвертичному атомам углерода (рис. 1.11*б*), которые отсутствовали на ^{13}C ЯМР-спектре образца полиизопрена, полученного под действием системы $TiCl_4$–CCl_3COOH (рис. 1.11*в*). Сигнал при δ 31,5 м.д. исчезал на DEPT-135° ^{13}C ЯМР-спектре, указывая на то, что он принадлежал четвертичному атому углерода (рис. 1.11*а*). Кроме того, в работе [99] было установлено, что независимо от типа инициирования процесса катионной полимеризации изопрена (протонного или карбкатионного) полимерная цепь содержала два типа концевых хлорсодержащих звеньев: 4,1-*транс*-Cl (КИ I) и 4,3-Cl (КИ II) (табл. 1.14).

Таблица 1.14 – Химические сдвиги (δ) атомов углерода в начальных и концевых звеньях полиизопрена по данным работы [99]

Строение и обозначение структур терминальных звеньев		Атом углерода	Тип атома углерода	δ, м.д.
Начальное звено	 VII	1 2 3 4 5 6 7	CH_2 C CH CH_2 CH_3 C CH_3	53.5 132.9 128.1 26.7 18.8 31.5 30.0
Концевые звенья	 КИ I	1 2 3 4 5	CH_2 C CH CH_2 CH_3	52.3 131.7 130.5 27.4 14.0
	 КИ II	1 2 3 4 5	CH_2 C CH CH_2 CH_3	113.8 144.4 66.1 36.3 17.0

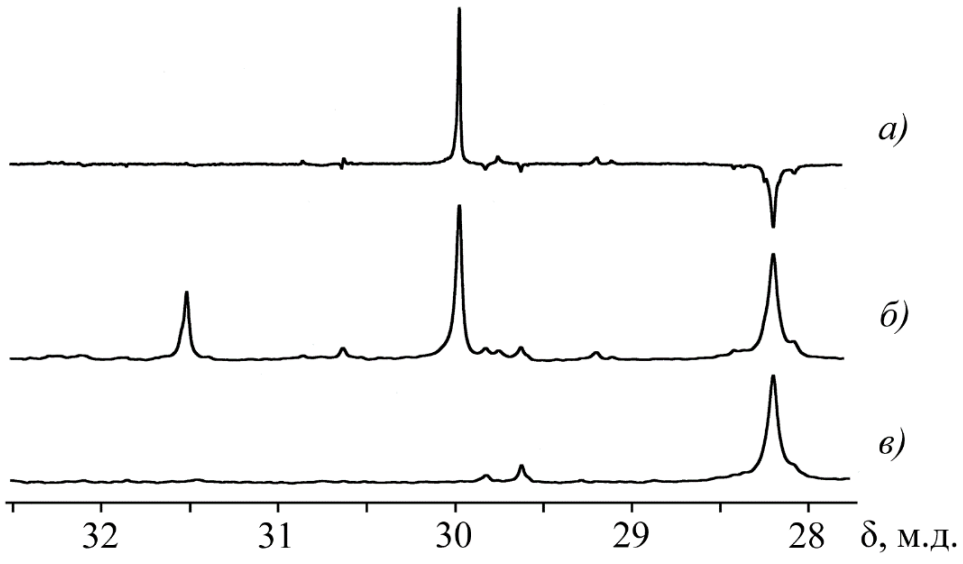


Рисунок 1.11 – Фрагменты DEPT-135° ^{13}C ЯМР-спектра (*а*) и стандратного ^{13}C ЯМР-спектра (*б*) образца полиизопрена, синтезированного под действием системы $TiCl_4$ – *трет*-бутилхлорид, а также ^{13}C ЯМР-спектр (*в*) полиизопрена, синтезированного в присутствии системы $TiCl_4$–CF_3COOH по данным работы [99]

Таким образом, полимерная цепь полиизопрена, синтезированного методом катионной полимеризации, состояла из 1,4-*транс*-звеньев с регулярным и инверсионным типами присоединения звеньев мономера, а также 1,2- и 3,4-звеньев. Строение начальных звеньев в макромолекулах полиизопрена зависело от природы инициатора полимеризации. В случае протонного инициирования начальная группа представляла собой 1,4-*транс*-звено, образующееся в результате присоединения протона, при инициировании *трет*-бутильным катионом начальным звеном являлась *трет*-бутильная группа, связанная с 1,4-*транс*-звеном полиизопрена.

Строение «катионного» полипентадиена

Определение микроструктуры полипентадиена является достаточно сложной задачей, так как мономерное звено в ненасыщенной части полимерной цепи может находиться в виде пяти возможных структур: 1,2-*цис*-, 1,2-*транс*-, 3,4-, 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-звеньев, а также их сочетаний (схема 1.10) [100, 101].

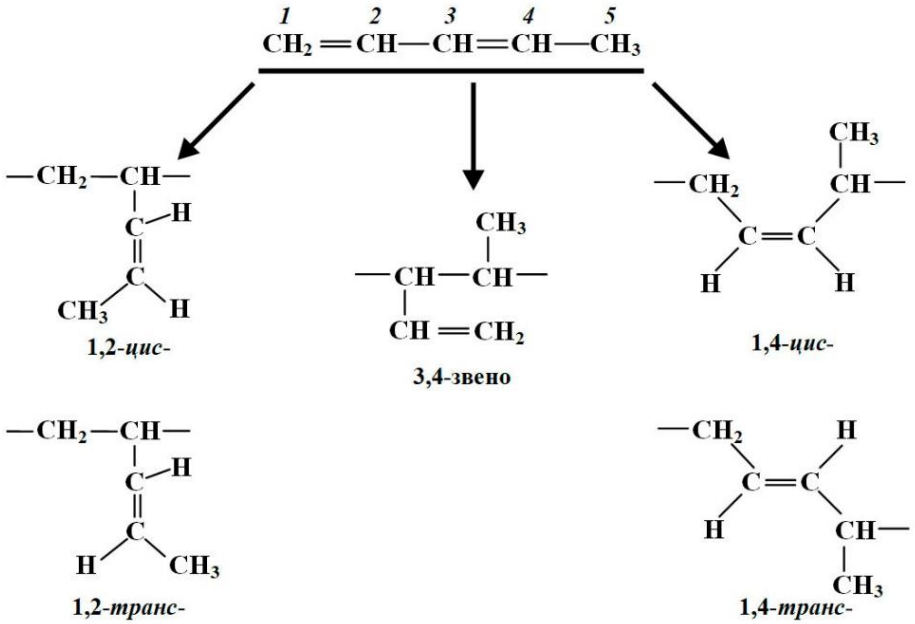


Схема 1.10 – Строение мономерных звеньев в полимерной цепи полипентадиена по данным работ [100]

В работе [101] методами одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии было проанализировано строение полимерной цепи катионного полипентадиена, синтезированного под действием инициирующей системы $TiCl_4$-*трет*-бутилхлорид. Как показано на рисунке 1.12, ЯМР-спектры

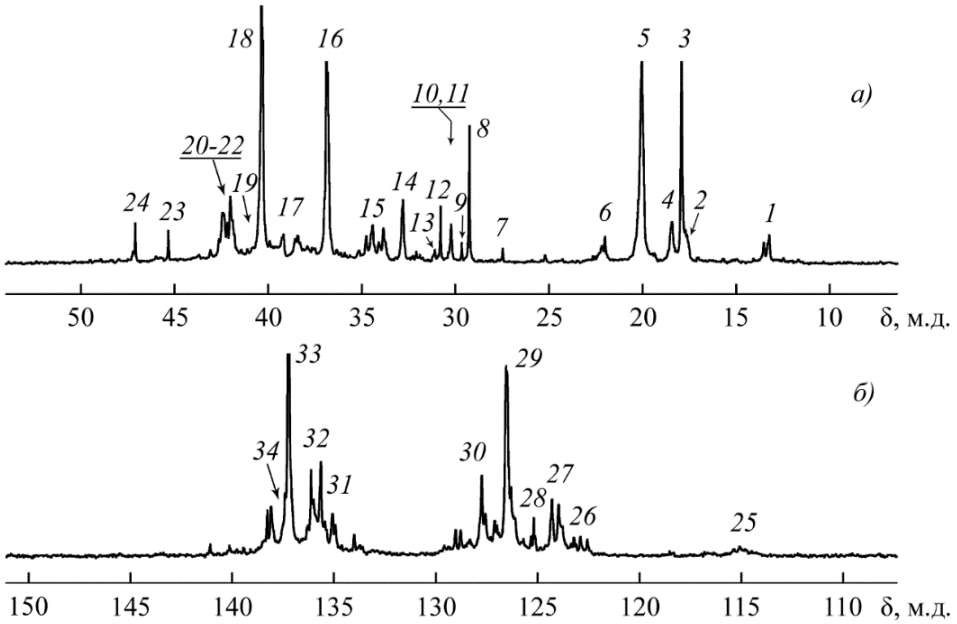


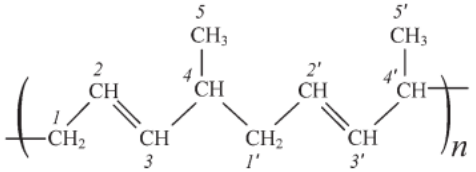
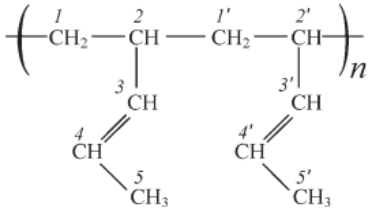
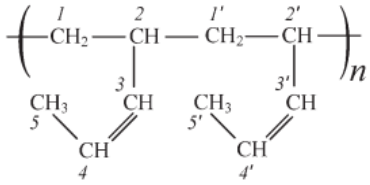
Рисунок 1.12 – Алифатическая (*а*) и олефиновая (*б*) области ^{13}C ЯМР-спектра образца полипентадиена, синтезированного на системе $TiCl_4$-ТБХ по данным работы [101]

полимера характеризовались множеством сигналов, свидетельствующих о большом разнообразии структурных звеньев и их сочетаний в полимерной цепи полипентадиена. Авторам удалось идентифицировать практически все спектральные сигналы, присутствующие на ^{13}C ЯМР-спектре полипентадиена (рис. 1.12, табл. 1.15). В основной полимерной цепи полипентадиена были идентифицированы 1,4-*транс*-, 1,2-*транс*- и 1,2-*цис*-звенья в соответствующих гомодиадах с регулярным присоединением «голова-хвост» (табл. 1.16, структуры I, II и III, соответственно). Кроме того, на ^{13}C ЯМР-спектрах полипентадиена были обнаружены более слабые по интенсивности характеристические сигналы 1,4-*транс*-звеньев с инверсным присоединением звеньев по типу «голова-голова» (δ 32.9 и 127.8 м.д.) и «хвост-хвост» (δ 17.6 и 135.0 м.д.), а также 1,4-*транс*-звеньев, связанных с 1,2-структурами (δ 21.9-22.4 м.д.). Расчет содержания структурных звеньев в основной полимерной

Таблица 1.15 – Химические сдвиги (δ) атомов углерода и водорода в основной полимерной цепи полипентадиена по данным работы [101]

№ сигнала	Атомы углерода	Химические сдвиги, м.д.		№ структур и атомов углерода в структурах	
		^{13}C	^{1}H	Структура	Атом углерода
1	CH_3	13.1-13.5	1.58-1.63	III	5,5'
2	CH_3	17.6	0.95	IV	5,5' (мезо-)
3	CH_3	17.9	1.68-1.70	II	5,5'
4	CH_3	18.5	0.95	IV	5,5' (рац-)
5	CH_3	20.0	0.95-0.98	I	5,5'
6	CH_3	21.9-22.4	0.95	VI	5
7	CH_3	27.4	0.88	VIII	7,7’,7”
8	CH_3	29.2	0.91	VII	7,7’,7”
9	CH_2	29.7	1.31	-	-
10	CH_3	30.1-30.2	0.91	IX	7,7’,7”
11	CH_2	30.2	1.94-2.04	-	-
12	C	30.8	-	VII	6
13	C	31.1	-	IX	6
14	CH_2	32.9	2.08	V	1,1’
15	CH	33.8	2.13-2.16	III	2,2’
16	CH	36.8	2.12-2.16	I	4,4’
17	CH	37.8-38.2	1.97-2.05	II	2,2’
18	CH_2	40.3	1.95-2.05	I	1,1’
19	CH_2	40.3-40.4	1.20	II	1,1’
20	CH_2	41.5-42.0	1.23-1.26	III	1,1’
21	CH_2	41.5-42.0	1.15-1.25	II	1,1’
22	CH	41.5-42.0	1.95-2.08	IV	4,4’
23	CH_3	45.2	4.05-4.07	X	4
24	CH_2	47.0	1.88-1.91	VII	1
25	CH_2	114.8-115.5	4.95-5.05	TU	-
26	CH	122.5-123.5	5.44-5.48	III	4,4’
27	CH	123.8-124.3	5.33-5.38	II	4,4’
28	CH	125.2	5.40-5.46	VII	2
29	CH	126.5	5.35	I	2,2’
30	CH	127.8	5.35-5.40	V	2,2’
31	CH	135.0	5.30-5.35	IV	3,3’
32	CH	135.6	5.15-5.25	II	3,3’
33	CH	137.2	5.33-5.37	I	3,3’
34	CH	137.2	5.16-5.21	III	3,3’

Таблица 1.16 – Химические сдвиги (δ) атомов углерода и водорода в доминирующих звеньях основной полимерной цепи полипентадиена, синтезированного под действием системы $TiCl_4$-*трет*-бутилхлорид по данным работы [101].

№№ струк-тур	Структура	Атом углерода		δ, м.д.	
		номер	пример	^{13}C	^{1}H
I		1 2 3 4 5	CH_2 CH CH CH CH_3	40.3 126.5 137.2 36.8 20.0	1.95-2.05 5.35 5.33-5.37 2.12-2.16 0.95-0.98
II		1 2 3 4 5	CH_2 CH CH CH CH_3	40.3-40.4 37.8-38.2 135.6 123.8-124.3 17.9	1.20 1.97-2.05 5.15-5.25 5.33-5.38 1.68-1.70
III		1 2 3 4 5	CH_2 CH CH CH CH_3	41.5-42.0 33.8 137.2 122.5-123.5 13.1-13.5	1.68-1.70 2.13-2.16 5.16-5.21 5.44-5.48 1.58-1.63

цепи полипентадиена показал следующие результаты (мол.%): 1,4-*транс*-звенья с регулярным присоединением звеньев мономера – 50, 1,4-*транс*-звенья с инверсионным присоединением звеньев мономера – 9, 1,4-*транс*- в сочетании с 1,2-звеньями – 8, 1,2-*транс*-звенья – 27, 1,2-*цис*-звенья – 6. В работе [101] также было изучено строение начальных и концевых звеньев полимерной цепи полипентадиена (схема 1.11). Авторы установили, что сигнал с δ 29.2 м.д. принадлежал метильным атомам углерода начальной *трет*-бутильной группы, связанной с 1,4-*транс*-звеном полимера (схема 1.11, структура VII), а сигнал с δ 30.8 м.д. относился к четвертичному атому углерода этой же структуры. Для структуры VIII, соответствующей присоединению начальной *трет*-бутильной группы к 4,1-*транс*-звену, был идентифицирован только слабый сигнал метильного углерода *трет*-бутильной группы с δ 26.4 м.д. Для начального звена IX, которое представляет

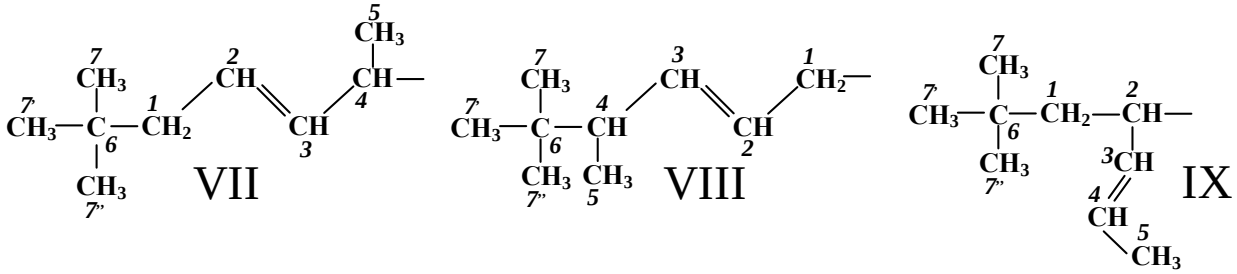


Схема 1.11 – Строение начальных звеньев полипентадиена, синтезированного на системе $TiCl_4$-*трет*-бутилхлорид по данным работы [101]

собой *трет*-бутильную группу, связанную с 1,2-*транс*-звеном полимера, на ^{13}C ЯМР-спектре был обнаружен слабый сигнал 10 метильных атомов углерода *трет*-бутильной группы (рис. 1.12). Сигнал четвертичного атома углерода *трет*-бутильной группы структуры IX расположен на правом плече слабого сигнала 13 (рис. 1.12).

При изучении строения концевых звеньев в синтезированном полипентадиене на ^{13}C ЯМР-спектре был обнаружен сигнал в области δ 45.2 м. д. Согласно расчетам, этот сигнал соответствовал атому углерода в концевом хлораллильном звене с 4,1-*транс*-структурой (схема 1.12, структура X).

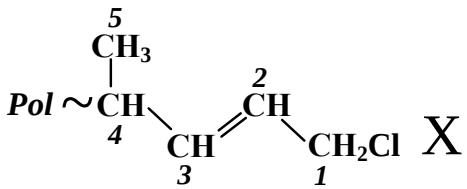


Схема 1.12 – Строение концевого звена полипентадиена, синтезированного на системе $TiCl_4$-*трет*-бутилхлорид по данным работы [101]

Таким образом, в структуре основной полимерной цепи «катионного» полипентадиена были идентифицированы сигналы атомов углерода в 1,4-*транс*-, 1,2-*транс*- и 1,2-*цис*-звеньях с регулярным присоединением «голова-хвост», 1,4-*транс*-звеньях с инверсным присоединением звеньев по типу «голова-голова» и «хвост-хвост», сигналы 1,4-*транс*-звеньев, связанных с 1,2-структурами. Сигналы атомов углерода в 1,4-*цис*-звеньях в составе основной полимерной цепи полипентадиена отсутствовали. Начальное звено представляло собой *трет*-бутильный фрагмент инициатора (*трет*-бутилхлорида), связанный с 1,4-*транс*-, 4,1-*транс* или 1,2-звеном полимерной

цепи поли-1,3-пентадиена. Концевым звеном являлась хлораллильная группа с 4,1-*транс*-структурой.

Подводя итоги обсуждения литературных данных, посвященных исследованию процессов катионной полимеризации 1,3-диенов, можно отметить, что в публикациях последнего десятилетия наметился значительный прогресс в разработке новых эффективных методов синтеза полностью растворимых полидиенов, контроля молекулярных характеристик и ненасыщенности полимеров, а также понимания сложного механизма процесса катионной полимеризации. Анализ известных публикаций позволяет выделить из всего массива литературных данных три принципиально различных подхода к синтезу полностью растворимых «катионных» полидиенов.

Первый из подходов предполагает введение в состав исходного мономера добавок олефиновых углеводородов. Недостатками данного метода являются необходимость применения олефинов с определенным строением углеводородной цепи и положением двойной связи, а также строгого контроля соотношения 1,3-диенов и олефинов в исходной мономерной смеси. Это значительно усложняет технологию получения полимеров бутадиена, изопрена и пентадиена.

Второй подход основан на использовании в процессе полимеризации 1,3-диенов инициирующих систем на основе относительно «слабых» кислот Льюиса. Недостатками данного подхода являются, как правило, низкие скорости полимеризации, сложность в регулировании молекулярных характеристик полидиенов, а также невозможность получения полимеров с относительно ненасыщенностью полимерной цепи.

Наиболее перспективным является недавно описанный в литературе третий подход к синтезу «катионных» полидиенов, заключающийся в проведении процесса полимеризации 1,3-диенов под действием инициирующих систем на основе различных кислот Льюиса в сочетании с алкилгалогенидами различного строения. Такие инициирующие системы

обеспечивают высокие скорости полимеризации и выходы полностью растворимых полимеров бутадиена, изопрена, пентадиена и других 1,3-диенов, а также позволяют эффективно регулировать молекулярные характеристики и ненасыщенность синтезированных полимеров за счет варьирования соотношения АГ к кислоте Льюиса и температуры процесса. Существенным недостатком известных инициирующих систем, состоящих из кислот Льюиса ($TiCl_4$, $VOCl_3$) и АГ, является их невысокая активность в процессах катионной полимеризации 1,3-диенов при технологически удобной температуре (20 °C), высокий расход кислоты Льюиса, а также отсутствие возможности контролирования физико-химических характеристик полидиенов, таких как температура стеклования и размягчения.

В этой связи актуальными и своевременными являются продолжение и развитие работ в области исследования процессов катионной полимеризации 1,3-диенов в присутствии инициирующих систем, состоящих из кислот Льюиса и АГ различного строения, поиску новых высокоэффективных инициирующих систем, обеспечивающих высокую скорость полимеризации в широком температурном интервале процесса, а также позволяющих эффективно регулировать не только молекулярные, но и физико-химические характеристики получаемых полидиенов. Настоящая работа посвящена исследованию процессов катионной полимеризации бутадиена, изопрена и пентадиена под действием алюминийорганических соединений (АОС), таких как триэтилалюминий ($AlEt_3$), диэтилалюминийхлорид ($AlEt_2Cl$), и этилалюминийдихлорид ($AlEtCl_2$), в сочетании с алифатическими алкилгалогенидами различного строения. Литературные данные, посвященные исследованию катионной полимеризации 1,3-диенов в присутствии инициирующих систем, состоящих из АОС и АГ, отсутствуют.

Глава 2 Экспериментальная часть

2.1 Характеристики исходных реагентов

2.1.1 Мономеры

Бутадиен (бутадиен-1,3, CH_2=CH–CH=CH_2) – производства ООО «Тольяттикаучук» (г. Тольятти) имел следующий состав (мас.%): бутадиен – 99.50; *цис*-бутен-2 – 0.20; *транс*-бутен-2 – 0.16; изобутилен – 0.06; бутен-1 – 0.04; насыщенные углеводороды – остальное. Перед проведением экспериментов по полимеризации бутадиен очищали от следов воды и стабилизатора пропусканием в токе аргона через колонку с термоактивированной Al_2O_3 и собирали в охлажденную ловушку.

Изопрен (2-метилбутадиен-1,3, CH_2=C(CH_3)–CH=CH_2) – производства АО «Синтез-Каучук» (г. Стерлитамак) имел следующий состав (мас%): изопрен – 97.50; 2-метилбутен-1 – 0.40; 2-метилбутен-2 – 1.20; 3-метилбутен-1 – 0.60; пентен-2 – 0.08, насыщенные углеводороды – остальное. Перед проведением экспериментов по полимеризации изопрен дополнительно отмывали водой, сушили цеолитами марки NaX и перегоняли в токе аргона в присутствии CaH_2.

Пентадиен (пентадиен-1,3, CH_2=CH–CH=CH–CH_3) – производства ПАО «Нижнекамскнефтехим» (г. Нижнекамск) имел следующий состав (мас.%): *транс*-пентадиен – 49.10; *цис*-пентадиен – 46.60; циклопентен – 2.25; 2-метилбутен-1 – 0.10; 2-метилбутен-2 – 0.10; изопрен – 0.05; циклопентадиен – 0.05; насыщенные углеводороды – остальное. Методика очистки пентадиена идентична методике очистки изопрена (см. выше).

2.1.2 Растворитель

Хлористый метилен (CH_2Cl_2) – марки «Puriss.p.a.» (Biosolve, >99 мас.%) перед проведением экспериментов по полимеризации перегоняли в присутствии CaH_2 в токе аргона.

2.1.3 Компоненты инициирующих систем

Алифатические алкилгалогениды

Трет-бутилхлорид (2-хлор-2-метилпропан, $(CH_3)_3CCl$, ^tBuCl, ТБХ) – «Aldrich», массовая доля основного вещества ≥99.5 мас.%.

Трет-бутилбромид (2-бром-2-метилпропан, $(CH_3)_3CBr$, ^tBuBr, ТББ) – «Aldrich», ≥99.0 мас.%.

2-хлор-2-метилбутан ($CH_3–C(CH_3)Br–CH_2–CH_3$, ХМБ) – «Aldrich», ≥99.5 мас.%.

Изопропилхлорид (2-хлорпропан, $CH_3–CHCl–CH_3$, ИПХ) – «Aldrich», ≥99.0 мас.%.

2-хлорбутан ($CH_3–CHCl–CH_2–CH_3$, 2-ХБ) – «Aldrich», ≥99.5 мас.%.

Изобутилхлорид (2-метил-1-хлорпропан, $(CH_3)_2CH–CH_2Cl$, ИБХ) – «Aldrich», ≥99.5 мас.%. Чистоту используемого в работе изобутилхлорида дополнительно проверяли методом ГЖХ на хроматографе «Shimadzu GC-2010», снабженным капиллярной колонкой с нанесенной неподвижной фазой – диметилполисилоксаном. Получены следующие результаты: содержание изобутилхлорида – 99.69 мас.%, *трет*-бутилхлорида – 0.07 мас.%.

Н-бутилхлорид (1-хлорбутан, $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2Cl$, НБХ) – «Fluka», ≥99.5 мас.%.

Перед проведением экспериментов по полимеризации все алифатические алкилгалогениды перегоняли в токе аргона в присутствии CaH_2.

Алюминийорганические соединения

Триэтилалюминий ($AlEt_3$) – «Aldrich», ≥99.0 мас.%, использовали в виде раствора в *н*-гексане с концентрацией 1.0 моль/л без дополнительной очистки.

Диэтилалюминийхлорид ($AlEt_2Cl$) – «Acros Organic», ≥99.0 мас.%, использовали в виде раствора в *н*-гексане с концентрацией 1.0 моль/л без дополнительной очистки.Этилалюминийдихлорид ($AlEtCl_2$) – «Aldrich», ≥99.0 мас.%, использо-вали в виде раствора в *н*-гексане с концентрацией 1.0 моль/л без дополнительной очистки.

Вспомогательные вещества

Окись пропилена (C_3H_6O) – марки «puriss» (Fluka, ≥99.6 мас.%), метанол (CH_3OH) марки х.ч. (Реахим, ≥99.9 мас.%), N-изопропил-N'-фенил-1,4-фенилендиамин (4010NA, Lanxess, ≥99.9 мас.%), силикагель марки «Silica gel 60» (Fluka), хлороформ ($CHCl_3$, Реахим, ≥99.8 мас.%) использовали без дополнительной очистки. Сиккатив ЖК-1 по составу соответствовал ТУ 2311-07-02955826-99, использовался без дополнительной очистки.

Аргон марки «А» производства ООО «Линде Газ Рус» (г. Нижнекамск) с содержанием основного вещества более 99.99 мас.%, кислорода – менее 0.001 мас.%, воды – менее 0.001 мас.% дополнительно очищался от следов воды пропусканием через систему колонок с термоактивированной Al_2O_3.

2.2 Методика проведения экспериментов по катионной полимеризации 1,3-диенов

2.2.1 Проведение процесса полимеризации бутадиена

Эксперименты по полимеризации бутадиена проводили в атмосфере аргона в стеклянных ампулах объемом 10 мл, снабженных магнитной мешалкой и резиновой пробкой, фиксирующейся на ампуле специальным металлическим зажимом. Перед экспериментом ампулы 3 раза вакуумировались до 0.1 Па в нагретом состоянии и заполнялись аргоном. В типичном эксперименте по полимеризации бутадиена под действием инициирующей системы $AlEt_2Cl$ – ТБХ в ампулу загружали 4.6 мл раствора бутадиена (0.54 г, 10 ммоль) и *трет*-бутилхлорида (0.2316 г, 2.5 ммоль) в хлористом метилене (CH_2Cl_2). После термостатирования содержимого ампулы при 20°С в течении 10 минут в ампулу вводили 0.4 мл раствора $AlEt_2Cl$ (0.0030, 0.025 ммоль) в CH_2Cl_2. В заданное время реакцию прекращали добавлением 0.1 мл смеси окиси пропилена с метанолом (1:1), а затем в ампулу вводили раствор стабилизатора – N-изопропил-N'-фенил-1,4-фенилендиамина (0.0108 г) в CH_2Cl_2. Полимер выделяли отгонкой из ампулы непрореагировавшего

бутадиена, *трет*-бутилхлорида и растворителя с последующей сушкой под вакуумом при 50°С до постоянного веса. Выход полибутадиена определяли гравиметрически в расчете на загруженный бутадиен. Конверсию бутадиена рассчитывали по данным ^{13}C ЯМР-спектра полимера по специально разработанной методике, представленной в работе [102], учитывающей в массе полимера содержание начальных *трет*-бутильных звеньев и хлора в концевых хлорсодержащих звеньях.

2.2.2 Проведение процесса полимеризации изопрена или пентадиена

Эксперименты по полимеризации изопрена или пентадиена проводили по методике, аналогичной п.2.1, однако, учитывая относительно высокие температуры кипения изопрена и пентадиена, загрузку мономера, растворителя, алкилгалогенида и АОС в ампулу полимеризации проводили отдельно в указанном порядке. В типичном эксперименте по полимеризации изопрена под действием инициирующей системы $AlEt_2Cl$–ТБХ в ампулу последовательно вводили 1 мл (10 ммоль) изопрена, 0.28 мл *трет*-бутилхлорида (2.5 ммоль), 3.5 мл CH_2Cl_2 и 0.22 мл раствора $AlEt_2Cl$ (3.02 мг, 0.025 ммоль) в CH_2Cl_2. Прекращение полимеризации и выделение полимера проводили аналогично методики, указанной в п.2.1. Выход полиизопрена определяли гравиметрически в расчете на загруженный изопрен, конверсию изопрена рассчитывали по данным ^{13}C ЯМР-спектра полимера по методике, представленной в работе [103].

2.3 Методы исследования полимеров

2.3.1 Определение содержания нерастворимой фракции и молекулярных характеристик полимеров

Содержание нерастворимой фракции (НФ) в полимерах определяли экстракцией толуолом в аппарате Сокслетта в течении 24 ч. Молекулярные характеристики полимеров (M_n – среднечисленная, M_w – среднемассовая молекулярные массы, M_w/M_n – полидисперсность) определяли методом гель-

проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе «Waters-Alliance GPCV-2000», снабженном рефрактометрическим и вискозиметрическим детекторами и набором из четырех стирогелевых колонок «Waters» с размерами пор 500 (HR-2), 10^3 (HR-3), 10^4 (HR-4), и 10^5 (HR-5)Å. Элюент толуол, скорость элюирования 0.5 мл/мин, температура 30°C. Калибровку прибора проводили по полистирольным стандартам фирмы «Waters», перекрывающим всю область молекулярных масс, измеряемых на данном приборе. Важно отметить, что используемый жидкостной хроматограф, снабженный рефрактометрическим и вискозиметрическим датчиками, не требует определения значений коэффициентов K и α в уравнении Марка-Куна, так как переход к универсальной зависимости Бенуа осуществляется путем непосредственного измерения характеристической вязкости фракций полимера [104, 105]. Это позволяет получать корректные значения молекулярных масс измеряемых образцов полидиенов.

2.3.2 Определение ненасыщенности и строения полимерной цепи синтезированных полидиенов

Ненасыщенность и строение полимерной цепи синтезированных полидиенов определяли с использованием следующих методов ЯМР-спектроскопии:

1) ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектров;

2) ^{1}H, ^{13}C HSQC и HMBC 2D ЯМР-спектров;

3) DEPT-135° ^{13}C ЯМР-спектров;

4) ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектров с T_2-фильтром.

Перед проведением ЯМР-экспериментов образцы синтезированных полидиенов очищали от остатков катализатора методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент – хлороформ. После очистки масса образца полимера составляла 97-99% от массы исходного (неочищенного) образца полимера.

ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре «Bruker Avance III 400» с рабочей частотой 400.13 МГц (^{1}H) и 100.62 МГц (^{13}C). Образцы полимеров готовили в виде растворов в $CDCl_3$ с концентрацией 1-1.5 мас.% и 10-12 мас.%, число накоплений сигнала 16 и 8000 сканов, задержка между импульсами 5 и 12 с при регистрации, соответственно, ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектров. Для минимизации эффекта Оверхаузера регистрацию ^{13}C ЯМР-спектров проводили в режиме подавления «inverse gated decoupling». Химические сдвиги (δ) сигналов атомов водорода и углерода на ЯМР-спектрах приведены относительно сигналов $CDCl_3$ (δ 7.27 м.д. и 76.91 м.д. в ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектрах, соответственно).

Расчет химических сдвигов сигналов атомов углерода в ^{13}C ЯМР спектре проводился с использованием параметров системы аддитивных инкрементов замещения согласно методикам, описанным в работах [106, 107].

Параметры регистрации DEPT-135° ^{13}C ЯМР-спектров и двумерных ^{1}H, ^{13}C HSQC и HMBC ЯМР-спектров представлены в работах [97, 99].

В экспериментах ^{1}H и ^{13}C ЯМР с использованием T_2-фильтра применяли импульсивные последовательности CPMG с количественным повторением спинового эха 3048 и 1522, и числом накоплений сигналов 16 и 10200, соответственно. Задержки между импульсами в последовательностях CPMG составляли 320 мкс.

Содержание структурных звеньев в основной полимерной цепи синтезированных полимеров бутадиена, изопрена и пентадиена определяли по методикам, представленным в работах [97, 99, 101] соответственно. Ненасыщенность полидиенов, содержание начальных и концевых звеньев в полимерной цепи рассчитывали по данным ^{13}C ЯМР-спектров по методикам, представленным в работах [101-103].

2.3.3 Термомеханические характеристики полидиенов

Термомеханические характеристики полидиенов регистрировали на установке термомеханического анализа NETZSCH 402 F1 Hyperion при

нагрузке 2.8 г/мм^2 и скорости нагрева 5°С в мин. Температуру стеклования (T_c) полидиенов определяли методом ДСК на термоанализаторе NETZSCH DSC 449 F3 Jupiter и DSC 204F1 Phoenix. Измерение T_c проводили в токе гелия в закрытом алюминиевом тигле, скорость нагрева составляла 10°С в минуту. Температуру размягчения ($T_р$) полидиенов определяли методом «кольцо и шар» по ГОСТ 11506-73.

2.3.4 Пленкообразующие свойства полидиенов

Время высыхания пленок покрытий на основе низкомолекулярного полибутадиена определяли по ГОСТ 19007-73, прочность пленки при изгибе – по ГОСТ 6806-73.

Глава 3 Результаты и их обсуждение

Рассмотрение полученных в настоящей работе результатов по исследованию процессов катионной полимеризации 1,3-диенов под действием инициирующих систем на основе алюминийорганических соединений (АОС) в сочетании с алифатическими алкилгалогенидами (АГ) целесообразно проводить по разделам, в каждом из которых рассмотрены закономерности полимеризации индивидуальных мономеров: бутадиена (раздел 3.1), изопрена (раздел 3.2) и пентадиена (раздел 3.3). В данных разделах подробно проанализировано влияние природы АОС ($AlEt_3$, $AlEt_2Cl$, $AlEtCl_2$) и АГ (например, *трет*-бутилхлорид, изопропилхлорид и т.д.), соотношения компонентов в инициирующей системе и условий проведения процесса на закономерности катионной полимеризации каждого мономера, а также на молекулярные, физико-химические характеристики и микроструктуру полидиенов.

В разделе 3.4 на основе анализа полученных результатов установлены общие закономерности процессов катионной полимеризации 1,3-диенов под действием инициирующих систем (*далее* систем), состоящих из различных АОС и АГ, а также специфические особенности для каждого из мономеров (бутадиена, изопрена или пентадиена) и инициирующей системы. Кроме того, в разделе 3.4 представлены предполагаемые механизмы элементарных стадий изученных процессов катионной полимеризации 1,3-диенов. В разделе 3.5 приведены сведения о практическом применение полидиенов, синтезированных в данной работе.

3.1 Закономерности катионной полимеризации бутадиена под действием АОС в сочетании с алифатическими АГ различного строения

3.1.1 Катионная полимеризация бутадиена в присутствии систем, состоящих из диэтилалюминийхлорида ($AlEt_2Cl$) в сочетании с третичными АГ

Влияние природы третичного АГ и соотношения АГ к $AlEt_2Cl$

Результаты экспериментов по полимеризации бутадиена под действием систем, состоящих из $AlEt_2Cl$ в сочетании с *трет*-бутилхлоридом (ТБХ), *трет*-бутилбромидом (ТББ) или 2-хлор-2-метилбутаном (ХМБ), представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Результаты полимеризации бутадиена при 20 °С в зависимости от природы АГ и продолжительности полимеризации[1]

АГ	Время	Выход полимера, мас.%	Конверсия бутадиена, мас.%	Молекулярные характеристики			^2H_c, мол.%
				$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n	
–	30 мин	1.1	–	–	–	–	–
	1440 мин	2.7	–	–	–	–	–
ТБХ	15 сек	64.0	51.8	1.8	5.0	2.8	62
	30 сек	70.2	58.1	1.9	6.8	3.6	60
	5 мин	77.2	65.1	2.0	7.7	3.9	57
	30 мин	95.8	83.8	2.3	9.6	4.2	53
	120 мин	106.3	92.9	3.1	19.7	6.4	50
ТББ	30 сек	68.3	55.4	1.0	2.2	2.2	61
	5 мин	74.3	61.9	1.2	3.5	2.9	58
	30 мин	94.0	81.5	1.4	4.5	3.2	54
	120 мин	104.1	91.4	1.5	5.8	3.9	51
ХМБ	30 сек	70.9	58.9	1.8	4.6	2.6	62
	5 мин	75.2	63.0	2.1	5.8	2.8	56
	30 мин	94.3	81.2	2.6	9.6	3.7	54
	120 мин	104.4	90.8	3.1	16.8	5.4	50

[1]Условия полимеризации: $[C_4H_6]$ = 4.0 моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [ТБХ]=[ТББ]=[ХМБ]=0.5 моль/л, CH_2Cl_2. ^2H_c – ненасыщенность полибутадиена, рассчитанная по ^{13}C ЯМР-спектру. Во всех полимерах отсутствует нерастворимая фракция (НФ).

Полимеризация бутадиена в среде хлористого метилена при 20 °С в присутствии $AlEt_2Cl$ без добавок третичных алкилгалогенидов в реакционную массу протекает с чрезвычайно низкой скоростью. Выход полимера за 24 часа процесса составляет 2.7% (табл. 3.1). Это свидетельствует о высокой степени очистки исходных реагентов от микропримесей воды и других

кислородсодержащих соединений, которые, как показано в работе [19], в сочетании с $AlEt_2Cl$ активно инициируют процесс катионной полимеризации бутадиена. Введение в реакционную массу третичных АГ позволяет активировать процесс полимеризации бутадиена. Независимо от природы используемых АГ процессы полимеризации бутадиена протекают с высокими скоростями и выходами полностью растворимых полимеров [102].

Как видно из данных таблицы 3.1, во всех экспериментах значения конверсий бутадиена заметно ниже, чем показатели выхода полимера. Например, для полибутадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ТБХ за 120 минут процесса, выход полимера равен 106.3 мас.%, а значения конверсии бутадиена составляет 92.9 мас.%. Наблюдаемая разница объясняется присутствием в макромолекулах полибутадиена значительного количества начальных *трет*-бутильных, а также концевых хлораллильных звеньев. Как будет показано ниже (раздел 3.4), начальные *трет*-бутильные звенья в полибутадиене образуются в результате реакции инициирования полимеризации бутадиена *трет*-бутильными катионами, а концевые хлораллильные звенья формируются в ходе реакции передачи растущей цепи на *трет*-бутилхлорид. Представленные в табл.3.1 значения конверсий бутадиена рассчитывались по данным ^{13}C ЯМР-спектров полибутадиенов с использованием методики, представленной в работе [102], которая учитывает содержание начальных *трет*-бутильных звеньев и хлора в концевых хлораллильных звеньях в общей массе полибутадиена. Аналогичные результаты по конверсиям бутадиена и выходам полимера получены для полимеров, синтезированных под действием систем $AlEt_2Cl$ – ТББ и $AlEt_2Cl$ – ХМБ (табл. 3.1).

Независимо от природы используемых третичных АГ значения средних молекулярных масс (M_n и M_w) и полидисперсности (M_w/M_n) полибутадиенов с ростом конверсии мономера заметно возрастают (табл. 3.1). Следует отметить более низкий уровень значений M_n, M_w и M_w/M_n полимеров, синтезированных

под действием системы $AlEt_2Cl$–ТББ, по сравнению с полибутадиенами, полученными на системах с хлорсодержащими третичными АГ.

Как видно из данных таблицы 3.1, ненасыщенность полибутадиенов с ростом продолжительности процесса полимеризации уменьшается с 61-62 до 50-51 мол.%. Во всех случаях синтезированные полимеры бутадиена (табл.3.1) по внешнему виду представляют собой прозрачные вязкие жидкости светло-желтого цвета, полностью растворимые в алифатических, ароматических и хлорсодержащих растворителях.

В таблице 3.2 представлены результаты полимеризации бутадиена в присутствии системы $AlEt_2Cl$ – ТБХ при различном соотношении компонентов в реакционной массе.

Таблица 3.2 – Результаты полимеризации бутадиена при 20 ºС в зависимости от мольного соотношения ТБХ к $AlEt_2Cl$ и продолжительности полимеризации[1]

ТБХ / $AlEt_2Cl$	Время	Выход полимера, мас.%	Молекулярные характеристики		
			$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w / M_n
20	30 с	46.7	2.0	8.2	4.1
	5 мин	49.2	2.5	15.2	7.2
	15 мин	54.1	3.8	62.1	16.3
	30 мин	57.6	5.2	338.7	65.1
	60 мин	60.9[2]	3.6[3]	181.5[3]	50.4[3]
50	30 с	60.1	2.2	10.6	4.8
	5 мин	65.1	2.3	13.7	6.0
	60 мин	78.9	3.5	74.5	21.3
	120 мин	83.5	4.8	286.2	59.6
300	5 с	79.1	1.6	3.4	2.1
	30 с	83.7	1.6	3.5	2.2
	5 мин	102.8	1.7	3.7	2.2
	60 мин	119.5	2.0	5.2	2.6
450	5 с	81.7	1.4	2.8	2.0
	30 с	90.9	1.5	3.0	2.0
	5 мин	107.0	1.6	3.2	2.0
	60 мин	122.7	1.7	3.7	2.2

[1]Условия полимеризации: $[C_4H_6]$ = 4.0 моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, CH_2Cl_2. [2] Содержание НФ в полимере 28.8 мас.%, в остальных полимерах НФ отсутствует. [3] Молекулярные параметры РФ полимера.

Как видно из данных таблиц 3.1 и 3.2, с ростом соотношения ТБХ к $AlEt_2Cl$ значения выходов полимера за одинаковое время процесса

увеличиваются. Важно отметить, что при повышении содержания ТБХ в реакционной массе зависимость конверсий бутадиена заметно «отстает» от зависимости выходов полимера (рис. 3.1, зависимости *1* и *1A*), что связано с увеличением доли начальных *трет*-бутильных и концевых хлораллильных звеньев в образующихся полибутадиенах.

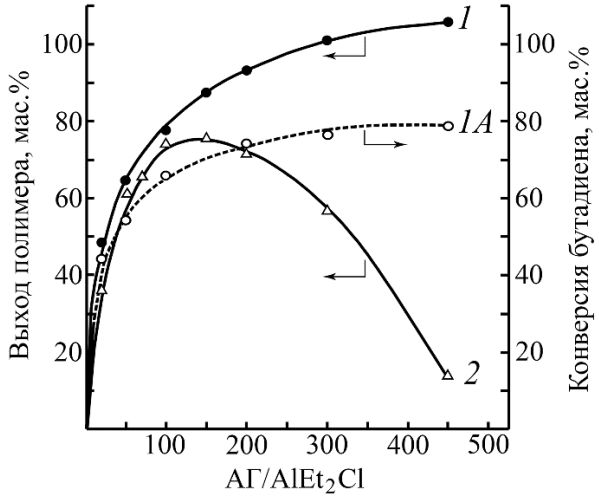


Рисунок 3.1 – Зависимости выходов полимера (*1*, *2*) и конверсий бутадиена (*1A*) за 5 мин процесса полимеризации от мольного соотношения ТБХ к $AlEt_2Cl$ (*1*, *1a*) или ТББ к $AlEt_2Cl$ (*2*). Условия полимеризации представлены в таблицах 3.2 и 3.3.

С другой стороны, соотношение ТБХ к $AlEt_2Cl$ в значительной степени определяет молекулярные характеристики полимеров бутадиена. Так, наиболее высокие значения средних молекулярных масс полибутадиенов наблюдаются при мольном соотношении ТБХ к $AlEt_2Cl$, равном 20 к 1. С ростом продолжительности полимеризации с 30 сек до 30 мин значения M_n полибутадиенов возрастают с $2.0 \cdot 10^3$ до $5.2 \cdot 10^3$ г/моль, в то время как значения M_w увеличиваются более, чем на порядок, с $8.2 \cdot 10^3$ до $338.7 \cdot 10^3$ г/моль (табл. 3.2).

На рисунке 3.2 представлены хроматограммы полибутадиенов, синтезированных при различной продолжительности полимеризации. С ростом продолжительности процесса с 30 секунд до 30 минут содержание высокомолекулярной фракции в составе полибутадиена значительно увеличивается (рис. 3.2, хроматограммы *1*, *2* и *3*). Это объясняет существенное повышение значений M_w и M_w/M_n образующихся полимеров. При увеличении

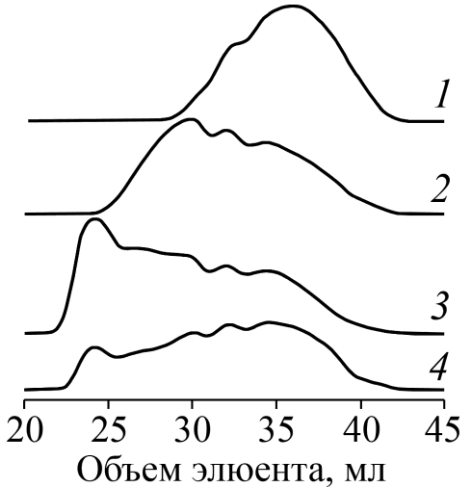


Рисунок 3.2 – Хроматограммы полибутадиенов, полученных при продолжительности полимеризации 30 с (*1*), 15 мин (*2*), 30 мин (*3*) и 60 мин (*4*). Условия полимеризации: ТБХ/$AlEt_2Cl$ = 20, остальное см. в таблице 3.2.

времени полимеризации до 60 минут в составе полибутадиена наблюдается формирование НФ в количестве 28.8 мас.% (табл. 3.2). При этом значения средних молекулярных масс и полидисперсности растворимой фракции (РФ) полимера уменьшаются, что связано со сшивкой наиболее высокомолекулярных макромолекул в ходе процесса полимеризации бутадиена (рис. 3.2, хроматограмма *4*).

Увеличение мольного соотношения ТБХ к $AlEt_2Cl$ с 20 к 1 до 50 к 1 и выше обеспечивает получение полностью растворимого полибутадиена во всем исследованном интервале выходов полимера. Как видно из данных таблиц 3.1 и 3.2 с увеличением соотношения ТБХ к $AlEt_2Cl$ наблюдается отчетливая тенденция к снижению значений средних молекулярных масс и полидисперсности полимеров бутадиена, что свидетельствует об активном участии *трет*-бутилхлорида в реакциях передачи растущей цепи. Таким образом, варьирование соотношения ТБХ к $AlEt_2Cl$ является удобным способом регулирования молекулярных характеристик получаемых полимеров бутадиена.

Характерной чертой реакции полимеризации бутадиена в присутствии системы $AlEt_2Cl$–ТБХ является выраженный нестационарный характер процесса. Наиболее высокая скорость полимеризации бутадиена наблюдается

на начальной стадии процесса. Так, при мольном соотношении ТБХ к $AlEt_2Cl$, равном 100 к 1, выход полимера за первые 30 секунд процесса составляет 70.2 мас.% (табл.3.1, рис. 3.3, зависимость *3*).

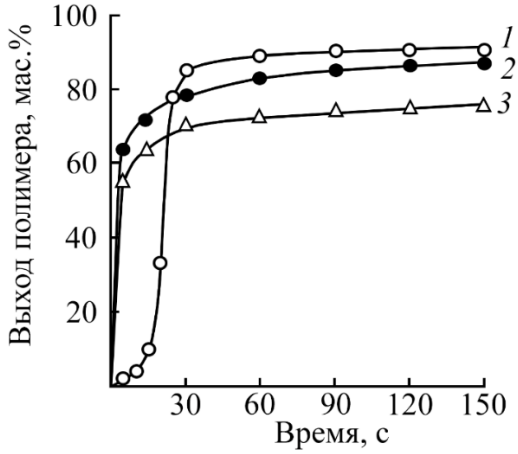


Рисунок 3.3 – Зависимость выходов полимера от времени полимеризации бутадиена на системах $AlEt_2Cl$–ТБХ (*1*, *3*) и $AlEtCl_2$–ТБХ (*2*) при температурах процесса (-78) °С (*1*) и 20 °С (*2*, *3*). Условия полимеризации: $[AlEt_2Cl] = [AlEtCl_2] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [ТБХ] = 0.5 моль/л, остальное в табл. 3.1.

При дальнейшем росте продолжительности процесса скорость полимеризации значительно уменьшается. Например, при увеличении продолжительности процесса с 30 с до 30 мин выход полимера дополнительно увеличивается всего на 25.6 мас.% (табл. 3.1). Интересно отметить, что схожие кинетические закономерности наблюдаются и для процесса полимеризации бутадиена на системе $AlEtCl_2$ – ТБХ (рис.3.3, зависимость *2*).

Анализ зависимостей $\ln M_0/M_t$ (M_0 – исходная, M_t –текущая концентрации бутадиена) от времени полимеризации показал, что первый порядок реакции по мономеру в процессе катионной полимеризации бутадиена под действием системы $AlEt_2Cl$–ТБХ не наблюдается ни на одном участке кинетической кривой.

Закономерности полимеризации бутадиена под действием систем $AlEt_2Cl$–ТББ и $AlEt_2Cl$–ХМБ имеют ряд принципиальных различий, по сравнению с аналогичными для системы $AlEt_2Cl$–ТБХ (табл. 3.1 и 3.3). Во-первых, существенным отличием является экстремальная зависимость выхода полибутадиена от соотношения ТББ или ХМБ к $AlEt_2Cl$ в инициирующей

Таблица 3.3 – Результаты полимеризации бутадиена при 20 ºС в зависимости от мольного соотношения ТББ или ХМБ к $AlEt_2Cl$ и продолжительности полимеризации[1]

АГ	АГ / $AlEt_2Cl$	Время, мин	Выход полимера, мас.%	Молекулярные характеристики		
				$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w / M_n
ТББ	50	0.5	54.3	1.6	3.6	2.3
		5	58.7	1.9	5.8	3.1
		60	74.4	2.3	11.4	5.0
		120	81.7	2.9	18.0	6.2
	200	0.5	65.0	0.8	1.7	2.1
		5	71.6	1.1	2.6	2.4
		30	92.8	1.2	3.1	2.6
		120	101.4	1.3	3.6	2.8
ХМБ	50	0.5	64.2	2.1	6.8	3.2
		5	71.4	2.4	9.7	4.0
		60	78.5	3.3	85.2	25.8
		120	82.1	4.0	379.8	94.9
	200	0.5	64.4	1.6	3.5	2.1
		5	80.6	1.7	3.7	2.2
		30	85.1	1.8	4.2	2.3

[1]Условия полимеризации: $[C_4H_6]$ = 4.0 моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, CH_2Cl_2. Нерастворимая фракция (НФ) во всех полимерах отсутствует.

системе (табл.3.1 и 3.3). Например, наиболее высокий выход полимера бутадиена наблюдается при мольном соотношении ТББ к $AlEt_2Cl$ в интервале от 100 до 150 к 1 (рис. 3.1, зависимость *2*). При дальнейшем увеличении содержания ТББ в реакционной массе выход полимера существенно уменьшается. Во-вторых, другим отличием процесса полимеризации бутадиена на системе $AlEt_2Cl$–ТББ, как отмечалось ранее, является заметно более низкий уровень средних молекулярных масс образующегося полибутадиена, по сравнению с полимером, синтезированным на системе $AlEt_2Cl$–ТБХ (табл. 3.1, 3.3). Логично предположить, что указанные отличия связаны с иным строением активного центра полимеризации, образующемся при взаимодействии $AlEt_2Cl$ с ТББ, по сравнению с активным центром, формирующимся из $AlEt_2Cl$ и ТБХ.

Влияние температуры процесса полимеризации бутадиена

Характерной чертой процессов полимеризации бутадиена на системах $AlEt_2Cl$ – третичные АГ при температуре минус 78 ℃ является наличие индукционных периодов процесса, продолжительность которых составляет от 10 до 15 секунд (табл. 3.4, рис. 3.3, зависимость *1*).

Таблица 3.4 – Результаты полимеризации бутадиена при минус 78 °С в зависимости от природы АОС и АГ, мольного соотношения АГ к АОС и продолжительности полимеризации[1]

Система	АГ / АОС	Время	Выход полимера, мас.%	Конверсия бутадиена, мас.%	Молекулярные характеристики			H_c, мол.%
					$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n	
$AlEt_2Cl$ – ТБХ	50	10 с	8.1	–	–	–	–	–
		20 с	64.6	54.1	4.9	286.3	58.4	72
		30 с	75.3[2]	–	4.4[3]	52.1[3]	11.9[3]	–
	100	10 с	3.5	–	–	–	–	–
		20 с	35.4	28.5	3.2	11.0	3.4	73
		30 с	85.5	73.7	4.9	346.4	70.7	68
		1 мин	89.6	77.5	5.0	632.4	126.4	64
		5 мин	92.3[4]	–	–	–	–	–
	300	10 с	13.3	–	–	–	–	–
		30 с	100.3	80.6	2.9	11.2	3.9	66
		5 мин	110.7	87.1	2.9	11.6	4.0	62
		60 мин	118.7	94.8	3.0	12.4	4.1	58
$AlEt_3$ – ТБХ	100	12 мин	5.4	–	–	–	–	–
		14 мин	12.5	9.4	2.2	6.3	2.9	73
		16 мин	83.9	71.7	4.8	227.2	47.3	70
		20 мин	93.4[5]	–	–	–	–	–
$AlEtCl_2$ – ТБХ	100	10 с	54.1	45.8	2.8	10.1	3.6	74
		30 с	77.0	65.1	4.8	141.2	29.4	71
		2 мин	86.6	74.6	5.5	381.0	69.3	69
		5 мин	95.3[6]	–	–	–	–	–
$AlEt_2Cl$ – ХМБ	100	15 с	5.5	–	–	–	–	–
		30 с	19.4	–	–	–	–	–
		1 мин	31.6	–	3.4	11.2	3.3	75
		2 мин	47.9	–	3.8	17.1	4.5	73
		3.5 мин	63.8	–	4.0	24.1	6.0	70
		5 мин	79.6	–	4.3	32.6	7.6	68
		10 мин	85.2[7]	–	–	–	–	–

[1] Условия полимеризации: $[C_4H_6]$ = 4.0 моль/л, $[AlEt_2Cl]$ = [$AlEt_3$] = $[AlEtCl_2]$ = $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, CH_2Cl_2. [2,4,5,6,7] Содержание НФ в полибутадиенах составляет 47.5, 49.9, 38.4, 55.6, 11.2 мас.% соответственно, в остальных полимерах НФ отсутствует. [3] Молекулярные параметры растворимой фракции полимера.

Следует отметить, что при температурах полимеризации минус 30 °С и 20 °С индукционные периоды в процессах полимеризации бутадиена под действием

вышеуказанных систем не обнаружены. После окончания индукционных периодов полимеризация бутадиена при температуре минус 78 °С протекает с высокой скоростью и выходом полимера (табл. 3.4, рис. 3.3, зависимость *1*). Интересно отметить, что в случае полимеризации бутадиена при температуре минус 78°С под действием системы $AlEt_3$–ТБХ продолжительность индукционного периода возрастает до 14-15 минут (табл.3.4). Напротив, в случае полимеризации бутадиена под действием системы $AlEtCl_2$–ТБХ индукционные периоды в процессах полимеризации отсутствуют как при температуре 20 °С (рис.3.3, зависимость *2*), так и минус 78 °С (табл.3.4).

Что касается молекулярных характеристик полибутадиена, то, прежде всего, следует отметить более высокую вероятность образования НФ в полибутадиене, получаемом при температуре минус 78 °С. Так, при мольном соотношении ТБХ к $AlEt_2Cl$, равном 50 к 1, и достижении 75 мас.% уровня выхода полимера в составе полибутадиена наблюдается формирование НФ в количестве 47.5 мас.% (табл. 3.4). В случае увеличения соотношения ТБХ к $AlEt_2Cl$ до 100 к 1, образование НФ в полимере зафиксировано при более высоком выходе полибутадиена, равном 92.3 мас.%. Полностью растворимые полимеры бутадиена синтезированы только при мольном соотношении ТБХ к $AlEt_2Cl$, равном 300 к 1 (табл. 3.4). Как отмечалось ранее, полностью растворимые полибутадиены при температуре полимеризации 20 °С образуются при значительно более низком соотношении ТБХ к $AlEt_2Cl$, равном 50 к 1 (табл. 3.2). Следует отметить более высокий уровень значений средних молекулярных масс и ненасыщенности (56-73 мол.%) полибутадиенов, полученных при температуре минус 78 °С, по сравнению с полимерами, синтезированными при температуре 20 °С (табл. 3.1, 3.4). Аналогичные закономерности были обнаружены при изучении процессов полимеризации бутадиена под действием системы $AlEt_2Cl$–ХМБ при температуре процесса минус 78 °С (табл. 3.5).

Сравнительный анализ результатов по полимеризации бутадиена под действием систем АОС – третичные АГ при температурах минус 78 °С и 20 °С

Таблица 3.5 – Результаты полимеризации бутадиена при исходной концентрации мономера 2.0 моль/л в присутствии системы $AlEt_2Cl$ – ХМБ[1]

Т, °С	Время, мин	Выход полимера, мас.%	Конверсия бутадиена, мас.%	Молекулярные характеристики		H_c, мол.%	[2]ΣНБ, мол.%	[3]ΣК, мол.%
				$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль			
+ 20	0.25	74.9	–	1.2	2.2	–	–	–
	0.5	85.4	–	1.2	2.3	–	–	–
	1.0	89.5	–	1.2	2.4	–	–	–
	5.0	99.0	–	1.2	2.5	–	–	–
	30.0	113.4	–	1.3	2.7	–	–	–
-78	0.5	5.6	–	–	–	–	–	–
	1.0	42.3	32.8	1.6	2.9	84	12.0	10.2
	2.0	55.6	42.3	1.7	3.2	82	12.7	10.8
	5.0	92.5	70.0	2.0	4.6	80	12.9	11.0
	30.0	107.2	81.2	2.1	4.9	78	13.1	11.4

[1]Условия полимеризации: $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [ХМБ] = 0.5 моль/л, CH_2Cl_2. [2]Суммарное содержание начальных диметилпропановых звеньев со структурами НБ I и НБ II (см. табл.3.11) в полибутадиене. [3]Суммарное содержание концевых хлораллильных звеньев со структурами КБ I и КБ II (см. табл.3.13) в полибутадиене.

позволяет сделать важный вывод, что проведение процесса при технологически удобной температуре 20 °С более предпочтительно, так как при данной температуре значительно уменьшается вероятность образования НФ в полибутадиене. При этом значения выходов полимера и конверсий бутадиена при температуре 20 °С незначительно уступают аналогичным, наблюдаемым при температуре минус 78 °С (табл. 3.1 – 3.4).

Влияние исходной концентрации бутадиена

Как показано в литературе [70, 76], исходная концентрация мономера оказывает существенное влияние на кинетику процессов катионной полимеризации 1,3-диенов под действием «титановых» или «ванадиевых» инициирующих систем, а также на молекулярные характеристики синтезированных полидиенов. В изученном процессе полимеризации бутадиена в присутствии системы $AlEt_2Cl$–ХМБ при уменьшении исходной концентрации мономера с 4.0 до 2.0 моль/л наблюдается заметное увеличение скорости полимеризации бутадиена и снижение молекулярных характеристик полимера (табл.3.1 и 3.5).

Так, при температуре 20 °С при исходной концентрации мономера 4.0 моль/л выход полибутадиена за 5 минут процесса составляет 75.2 мас.% (табл.3.1), а в случае использования исходной концентрации мономера 2.0 моль/л был получен выход 99.0 мас.% (табл.3.5). Значения M_n и M_w синтезированного полибутадиена при концентрации мономера 4.0 моль/л составляют, соответственно, $2.1 \cdot 10^3$ и $5.8 \cdot 10^3$ г/моль (табл.3.1), а при концентрации бутадиена 2.0 моль/л, соответственно, $1.2 \cdot 10^3$ и $2.5 \cdot 10^3$ г/моль (табл.3.5). Аналогичные изменения в значениях выхода полимера и его молекулярных характеристик наблюдаются при уменьшении исходной концентрации мономера с 4.0 до 2.0 моль/л для процессов полимеризации бутадиена при температуре минус 78 °С (табл.3.4 и 3.5).

В таблице 3.5 также приведены расчетные значения содержания начальных и концевых звеньев в полибутадиенах, синтезированных при температуре минус 78 °С при различной продолжительности процесса полимеризации, которые будут обсуждаться далее в разделе 3.4.

3.1.2 Катионная полимеризация бутадиена в присутствии систем, состоящих из АОС и вторичных АГ

Как показано в главе 1, в литературе отсутствуют сведения о катионной полимеризации сопряженных диенов под действием систем, состоящих из алюминийорганических соединений (АОС) в сочетании с вторичными алкилгалогенидами. Что касается катионной полимеризации олефинов, то в работе [59] было показано, что системы, состоящие из $AlEt_2Cl$ в сочетании с изопропилхлоридом (ИПХ) или 2-хлорбутаном (2-ХБ) не инициируют катионную полимеризацию стирола в среде хлористого метила при температуре минус 50 °С.

Полимеризация бутадиена на системе $AlEt_2Cl$ – ИПХ

Результаты экспериментов по полимеризации бутадиена под действием системы $AlEt_2Cl$ – изопропилхлорид (ИПХ) представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Результаты полимеризации бутадиена при 20°С в зависимости от мольного соотношения ИПХ к $AlEt_2Cl$ и продолжительности полимеризации[1]

ИПХ / $AlEt_2Cl$	Время, мин	Выход полимера, мас.%	Молекулярные характеристики			H_c, мол.%	[2]T_c, ºС	[3]$T_р$, ºС
			$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n			
0	1440	2.7	–	–	–	–	–	–
50	2	10.8	–	–	–	–	–	–
	5	51.9	5.2	53.5	10.3	45	61	169
	10	56.5	5.7	79.2	13.9	43	62	171
	30	58.6	6.0	161.1	26.9	42	65	171
	60	63.1	6.1	262.7	43.1	41	66	184
100	2	11.2	–	–	–	–	–	–
	5	53.5	4.7	43.6	9.3	45	59	152
	10	54.6	5.1	52.3	10.1	43	62	166
	30	60.2	5.2	132.5	26.0	42	64	174
	60	65.8	5.9	233.8	39.6	41	66	180
250	1	2.0	–	–	–	–	–	–
	2	28.7	3.3	10.0	3.0	47	–	–
	3	45.4	3.3	17.2	5.2	45	56	147
	5	52.6	3.8	21.2	5.6	45	61	152
	30	61.2	4.0	42.4	10.6	43	63	165
	60	62.7	5.2	76.4	14.7	41	65	171
	120	63.9	5.6	124.9	21.9	40	65	175
	240	65.4	5.7	242.8	43.4	40	66	180
	1440	74.1	5.9	417.3	126.0	39	66	184
500	5	50.0	3.0	16.4	5.5	–	–	–
	30	57.9	4.0	31.9	8.0	44	62	155
	60	63.2	4.8	82.7	17.2	42	64	169
	240	68.4	4.9	202.6	41.3	39	66	173

[1]Условия полимеризации: $[C_4H_6]$ = 2.0 моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, CH_2Cl_2. [2]T_c – температура стеклования, определенная методом ДСК.[3]$T_р$ – температура размягчения, определенная методом КиШ.

Установлено, что введение ИПХ в реакционную массу, содержащую бутадиен, $AlEt_2Cl$ и хлористый метилен, позволяет активировать процесс полимеризации бутадиена [108]. Наиболее высокие значения выходов полибутадиена наблюдаются при мольном соотношении ИПХ к $AlEt_2Cl$, равном от 100 до 250 к 1 (табл.3.6).

При изучении молекулярных характеристик полибутадиена установлено, что все синтезированные полимеры, представленные в таблице 3.6, не содержат в своем составе нерастворимую фракцию. Независимо от

соотношения ИПХ к $AlEt_2Cl$ значения средних молекулярных масс полибутадиена в ходе процесса полимеризации возрастают. Так, при мольном соотношении ИПХ к $AlEt_2Cl$, равном 250 к 1, с ростом выхода полимера с 28.7 до 74.1 мас.% значения M_n полимеров возрастают с $3.3 \cdot 10^3$ до $5.9 \cdot 10^3$ г/моль, то есть приблизительно в 2 раза. Значения M_w полимеров возрастают с $10.0 \cdot 10^3$ до $417.3 \cdot 10^3$ г/моль (табл.3.6), то есть, более, чем на порядок.

На рисунке 3.4 представлены хроматограммы полибутадиена, синтезированного при различных выходах полимера.

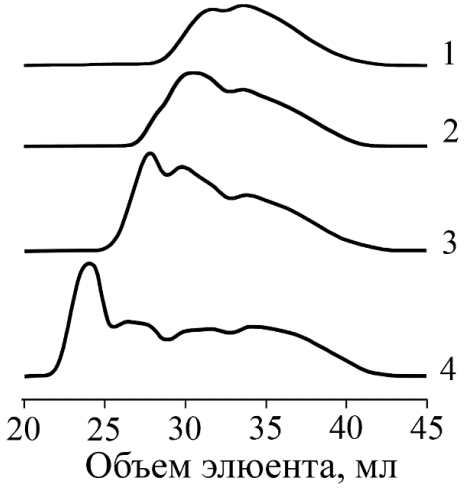


Рисунок 3.4 – Хроматограммы полибутадиена, синтезированного при выходе полимера 28.7 (1), 45.4 (2), 61.2 (3) и 74.1 (4) мас.%. Условия синтеза представлены в таблице 3.6, соотношение ИПХ к $AlEt_2Cl$ равно 250 к 1.

Как видно из данных рисунка 3.4, с ростом выхода полибутадиена в составе полимера значительно возрастает доля высокомолекулярной фракции, что объясняет резкое увеличение значений M_w и M_w/M_n полибутадиена. Следует отметить, что с увеличением содержания ИПХ в исходной реакционной массе значения средних молекулярных масс (M_n и M_w) при прочих равных условиях проведения процесса несколько уменьшаются (табл.3.6).

Значения ненасыщенностей синтезированных полимеров бутадиена находятся в интервале от 39 до 47 мол.% от теоретической, что значительно ниже, чем ненасыщенность полибутадиенов, синтезированных под действием ранее рассмотренных систем $AlEt_2Cl$–третичные АГ (табл. 3.1). По внешнему виду полученные полибутадиены представляют собой твердые

термопластичные полимеры, полностью растворимые в ароматических или хлорсодержащих растворителях. С увеличением продолжительности процесса полимеризации возрастают температуры стеклования (T_c) и размягчения ($T_р$) полученных полибутадиенов. Так, при мольном соотношении ИПХ к $AlEt_2Cl$, равном 250 к 1, с ростом выхода полимера температуры стеклования полибутадиена увеличиваются с 56 до 66 ºС, а температуры размягчения повышаются с 147 до 184 ºС (табл.3.6).

Характерными особенностями полимеризации бутадиена на системе $AlEt_2Cl$–ИПХ является наличие индукционного периода длительностью 1-2 минуты (табл.3.6), а также выраженный нестационарный характер процесса полимеризации (рис. 3.5, зависимость *2*).

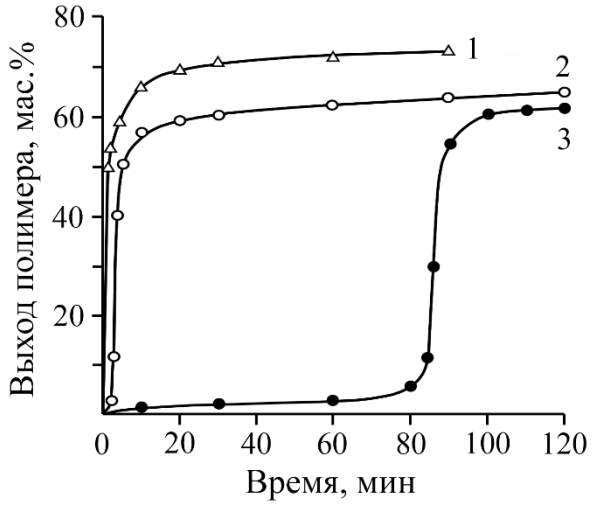


Рисунок 3.5 – Зависимость выхода полимера от продолжительности полимеризации бутадиена на системах $AlEtCl_2$–ИПХ (*1*), $AlEt_2Cl$–ИПХ (*2*) и $AlEt_3$–ИПХ (*3*). Условия полимеризации: $[C_4H_6]$ = 2.0 моль/л, $[AlEt_3] = [AlEt_2Cl] = [AlEtCl_2] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [ИПХ] = 2.5 моль/л, 20 °С, CH_2Cl_2.

После завершения индукционного периода процесса наблюдается стадия «быстрой» полимеризации бутадиена до достижения 50-55 мас.% уровня выходов полимера (рис. 3.5, зависимость *2*). Затем скорость полимеризации бутадиена резко уменьшается и наступает стадия «медленной» полимеризации, на которой процесс протекает с очень низкой скоростью, однако полностью не прекращается (табл.3.6). Для объяснения кинетических особенностей изучаемого процесса полимеризации бутадиена были проведены две серии экспериментов по дробной подаче дополнительных

порций ИПХ или $AlEt_2Cl$ в реакционную массу в ходе процесса полимеризации. Дополнительные порции ИПХ или $AlEt_2Cl$ добавлялись в реакционную массу после завершения стадии «быстрой» полимеризации бутадиена на 30, 60 и 90 минуте процесса (рис.3.6).

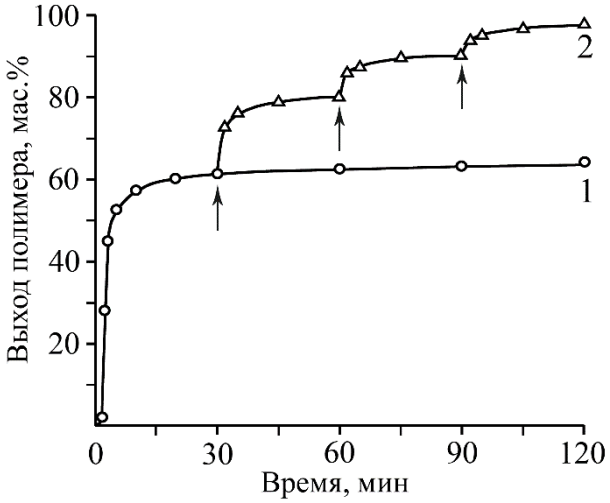


Рисунок 3.6 – Зависимость выхода полимера от времени полимеризации в «контрольном» эксперименте (1) и в эксперименте с подачей в реакционную массу трех дополнительных порций $AlEt_2Cl$ по $2.5 \cdot 10^{-3}$ М каждая (2). Стрелками показано время подачи дополнительных порций $AlEt_2Cl$. Условия полимеризации: $[C_4H_6]$ = 2.0 моль/л, [ИПХ] =1.25 моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 20 °С, хлористый метилен. Суммарная концентрация $AlEt_2Cl$ для зависимости (2) равна $1.25 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Установлено, что подача в ходе полимеризации бутадиена трех дополнительных порций ИПХ практически не привела к повышению выхода полимера. Так, выход полибутадиена в «контрольном» эксперименте за 2 часа процесса составляет 63.9 мас.% (табл.3.6), а при введении трех дополнительных порций ИПХ в количестве 0.5 моль/л каждая, выход полимера составил 66.3 мас.%. Напротив, при введении в ходе процесса полимеризации в реакционную массу дополнительных порций $AlEt_2Cl$ наблюдается существенное увеличение выхода полибутадиена, при этом конечный выход полимера за 2 часа процесса составил 97.8 мас.% (рис.3.6, зависимость 2). Это свидетельствует о том, что наблюдаемое резкое уменьшение скорости полимеризации бутадиена с ростом выхода полимера связано с дезактивацией значительной части активных центров полимеризации вследствие превращения алюминийорганической компоненты

инициирующей системы в неактивную форму. Добавление дополнительных порций $AlEt_2Cl$ приводит к образованию новых активных центров полимеризации и активации процесса полимеризации бутадиена. Интересно отметить, что в сравнительном эксперименте, в котором повышенное количество $AlEt_2Cl$ ($1.25 \cdot 10^{-2}$ моль/л) подавалось в реакционную смесь одной порцией в начале процесса, выход полибутадиена за 2 часа составил только 85.8 мас.%, что заметно ниже, чем при дробной подаче такого же количества $AlEt_2Cl$ (рис.3.6, зависимость 2).

Уменьшение температуры полимеризации до минус 30 ºС приводит к увеличению продолжительности индукционного периода процесса полимеризации бутадиена до уровня 105-110 минут и уменьшению выхода полимера (табл.3.7).

Таблица 3.7 – Результаты полимеризации бутадиена при минус 30 и минус 78 ºС на системе $AlEt_2Cl$–ИПХ[1]

Температура, ºС	Время, мин	Выход полимера, мас.%	Молекулярные характеристики		
			$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
- 30	60	2.1	–	–	–
	90	3.5	–	–	–
	120	14.3	5.2	15.1	2.9
	240	37.5	5.9	68.9	11.7
	1440	48.9	8.2	400.7	48.9
- 78	240	1.0	–	–	–
	1440	2.1	–	–	–

[1]Условия полимеризации: $[C_4H_6]$ = 2.0 моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, мольное соотношение ИПХ к $AlEt_2Cl$ равно 250 к 1, CH_2Cl_2.

Выход полибутадиена за 4 часа процесса при температуре минус 30 ºС составляет 37.5 мас.% (табл.3.7), что значительно ниже выхода полимера, синтезированного при температуре 20 ºС в аналогичных условиях (табл.3.6). При температуре минус 78 ºС полимеризация бутадиена за исследованное время процесса практически не протекает (табл.3.7). Результаты, представленные в таблице 3.7 позволяют понять, почему авторы работы [59] не наблюдали полимеризацию стирола под действием системы $AlEt_2Cl$ – ИПХ.

Время реакции полимеризации стирола составляло 5 минут, температура процесса – минус 50 °С. Очевидно, что индукционный период процесса полимеризации был значительно больше, чем выбранное в работе [59] время реакции.

Полимеризация бутадиена на инициирующих системах $AlEtCl_2$–ИПХ и $AlEt_3$–ИПХ

Закономерности катионной полимеризации бутадиена на системах $AlEtCl_2$–ИПХ и $AlEt_3$–ИПХ во многом имеют сходные черты с процессом полимеризации этого мономера в присутствии системы $AlEt_2Cl$–ИПХ [108]. Однако для каждого процесса следует отметить свои характерные особенности. Результаты полимеризации бутадиена под действием систем $AlEt_3$–ИПХ и $AlEtCl_2$–ИПХ представлены в таблице 3.8.

Как видно из данных табл.3.8, полимеризация бутадиена в присутствии $AlEt_3$ без добавок ИПХ в реакционную массу за исследованное время процесса (24 час) не протекает. Отличительной особенностью полимеризации бутадиена под действием системы $AlEt_3$–ИПХ является более длительный индукционный период процесса (80-85 минут), по сравнению с полимеризацией бутадиена в присутствии системы $AlEt_2Cl$–ИПХ (рис.3.5, зависимости *2* и *3*). После завершения индукционного периода процесс полимеризации бутадиена под действием системы $AlEt_3$–ИПХ характеризуется нестационарным характером (табл. 3.8).

Полимеризация бутадиена в присутствии $AlEtCl_2$ протекает с невысокой скоростью и без добавок инициатора в систему (табл. 3.8). При достижении 44 мас.% уровня выходов полимера в составе полибутадиена образуется нерастворимая фракция. Введение в реакционную массу ИПХ позволяет существенно увеличить скорость полимеризации и исключить формирование НФ в составе полибутадиена. Процесс полимеризации бутадиена на системе $AlEtCl_2$ – ИПХ протекает без индукционного периода и имеет выраженный нестационарный характер (рис.3.5, зависимость *1*). Закономерности

Таблица 3.8 – Результаты полимеризации бутадиена при 20 °С под действием систем $AlEt_3$–ИПХ и $AlEtCl_2$–ИПХ в зависимости от мольного соотношения компонентов и продолжительности полимеризации[1]

АОС	ИПХ / АОС	Время, мин	Выход полимера, мас.%	Молекулярные характеристики		
				$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
$AlEt_3$	0	1440	0.8	–	–	–
	500	80	6.0	–	–	–
		85	11.9	–	–	–
		90	55.0	3.3	7.5	7.5
		100	60.8[2,3]	4.6	8.7	8.7
		120	61.9	4.9	15.5	15.5
		1440	70.7	5.1	65.5	65.5
$AlEtCl_2$	0	2	9.6	–	–	–
		5	14.5	9.8	20.7	2.1
		30	32.4	15.4	61.9	4.0
		60	43.7[4]	–	–	–
		240	59.1[5]	–	–	–
	100	2	53.4	3.8	32.8	8.6
		5	59.2	4.2	42.5	10.1
		30	68.9	4.9	241.8	49.3
		60	70.4	5.8	304.0	52.4
	500	1	51.8	2.9	20.7	7.1
		2	53.6	3.0	23.5	7.8
		5	58.9	3.3	37.1	11.2
		10	66.0[6,7]	3.8	64.0	16.8
		30	70.7	4.7	164.7	35.0
		90	73.3	5.1	291.8	57.2

[1] Условия полимеризации: $[C_4H_6]$ = 2.0 моль/л, 20 °С, $[AlEtCl_2] = [AlEt_3] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, CH_2Cl_2. Значения ненасыщенности полибутадиена [2]44 и [6]43 мол.%. [4,5]Содержание НФ в полимере 56.4 и 78.1 мас.%, в остальных образцах полибутадиена НФ отсутствует. Значения $T_р$ полибутадиена [3]138 и [7]166 ºС.

изменения молекулярных характеристик полибутадиена с ростом конверсии мономера являются аналогичными с ранее рассмотренными для системы $AlEt_2Cl$–ИПХ (табл.3.6). По внешнему виду полибутадиены, синтезированные на системах $AlEt_3$–ИПХ и $AlEtCl_2$–ИПХ, представляют собой твердые термопластичные полимеры с высокими значениями температуры размягчения (табл. 3.8).

Полимеризация бутадиена на системе $AlEt_2Cl$ – 2-хлорбутан

В таблице 3.9 представлены результаты экспериментов по полимеризации бутадиена под действием системы $AlEt_2Cl$–2-хлорбутан (2-ХБ).

Таблица 3.9 – Результаты полимеризации бутадиена при 20 °С в зависимости от мольного соотношения 2-ХБ к $AlEt_2Cl$ и продолжительности полимеризации[1]

2-ХБ / $AlEt_2Cl$	Время, мин	Выход полимера, мас.%	Молекулярные характеристики		
			$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
50	5	41.2	3.5	20.0	5.7
	30	51.2[2,5]	4.8	42.1	8.8
	60	56.3	4.9	54.2	11.1
	240	64.6	5.3	114.8	21.7
	1440	65.3	5.5	266.9	48.5
100	2	38.8	3.1	14.7	4.7
	5	46.7	3.3	19.4	5.9
	30	56.7	4.1	41.2	10.0
	240	68.3	4.9	109.1	22.3
	1440	71.9	5.7	222.0	38.9
250	2	42.8	2.6	11.8	4.5
	5	47.8[3,6]	2.7	15.1	5.6
	30	61.4	3.2	24.1	7.5
	60	63.7	3.9	31.9	8.2
	240	67.6[4,7]	5.0	81.5	16.3
	1440	72.8	5.4	163.9	30.4
500	5	45.7	2.6	11.9	4.6
	30	53.2	3.1	18.8	6.1
	60	58.5	3.2	23.9	7.5
	240	65.7	3.6	40.2	11.2
	1440	70.1	3.8	52.0	13.7

[1]Условия полимеризации: $[C_4H_6]$ = 2.0 моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 20 ºС, CH_2Cl_2. Во всех синтезированных полимерах НФ отсутствует. Ненасыщенность полимера [2]40, [3]46, [4]41мол%. Температура размягчения полимера [5]165, [6]139, [7]176 ºС.

При сравнении результатов полимеризации бутадиена под действием систем $AlEt_2Cl$–2-ХБ и $AlEt_2Cl$–ИПХ можно сделать вывод, что зависимости выхода и молекулярных характеристик полибутадиена от продолжительности процесса и соотношения компонентов системы имеют схожий характер (табл.3.9 и табл. 3.6). Однако, следует отметить следующие отличия полимеризации бутадиена на системе $AlEt_2Cl$–2-ХБ от процесса на системе $AlEt_2Cl$–ИПХ:

1) более короткий индукционный период процесса полимеризации при температуре 20 ºС (30-60 секунд);

2) заметно более низкие значения средних молекулярных масс полибутадиена, полученного при одинаковых условиях полимеризации (табл.3.9 и табл. 3.6);

3) более высокая активность системы $AlEt_2Cl$ – 2-ХБ в полимеризации бутадиена при температуре минус 30 ºС, а также более короткий индукционный период, составляющий от 60 до 65 мин (Приложение №2, табл.2.1).

Как видно из данных таблицы 3.9, полимеры бутадиена, полученные на системе $AlEt_2Cl$–2-ХБ, при выходе полимера на уровне 50 мас.% и выше представляют собой твердые термопластичные полимеры, характеризующиеся пониженной ненасыщенностью и высокой температурой размягчения. На рисунке 3.7 представлены зависимости величин деформации полимера бутадиена от температуры.

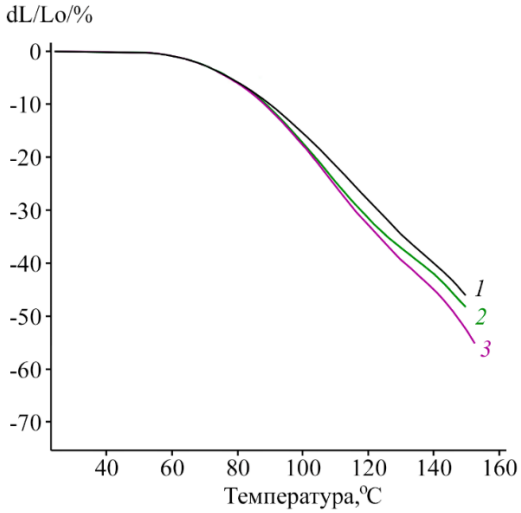


Рисунок 3.7 – Зависимость деформации полимера бутадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$ – 2-ХБ, от температуры. Условия синтеза полимера: 20 °С; $[C_4H_6]$ = 2.0 моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [2-ХБ] = 2.5 моль/л, CH_2Cl_2, время 30 мин. Выход полимера 53.2 мас.%. Термомеханический анализатор NETZSCH 402 FI Hyperion. Нагрузка 2.8 (*1*), 4.2 (*2*) и 5.6 (*3*) г/мм^2.

Как видно из данных рисунка 3.7, температура текучести полимера бутадиена в зависимости от нагрузки изменяется в интервале от 76 до 78 °С. Характер термомеханических зависимостей подтверждает, что синтезированный полимер бутадиена является термопластом и может перерабатываться известными методами.

3.1.3 Катионная полимеризация бутадиена в присутствии систем, состоящих из $AlEt_2Cl$ в сочетании с первичными АГ

Из литературы известно, что первичные алифатические алкилгалогениды в сочетании с кислотами Льюиса, как правило, не инициируют катионную полимеризацию сопряженных диенов. Исключением из этого правила могут являться системы, содержащие в своем составе изобутилхлорид (ИБХ). Как показано в работе [59], введение ИБХ в реакционную массу, состоящую из стирола, хлористого метилена и $AlEt_2Cl$, привело к заметному увеличению скорости катионной полимеризации стирола. Авторы работы [59] предположили, что активация процесса полимеризации стирола при введении ИБХ в систему может быть связана с изомеризацией изобутильного карбокатиона в *трет*-бутильный, однако никаких экспериментальных доказательств, подтверждающих данное предположение, представлено не было.

В этой связи представляло интерес исследовать закономерности катионной полимеризации бутадиена под действием систем, состоящих из $AlEt_2Cl$ в сочетании с первичными алифатическими алкилкалогенидами, такими как *н*-бутилхлорид (НБХ) и изобутилхлорид (ИБХ) (табл.3.10). Как видно из данных таблицы 3.10, введение НБХ в реакционную массу, содержащую бутадиен, $AlEt_2Cl$ и хлористый метилен не приводит к заметному повышению выхода полибутадиена, независимо от соотношения компонентов в системе (табл.3.10, рис.3.8, зависимость *4*). Напротив, добавление в реакционную массу ИБХ позволяет активировать процесс полимеризации бутадиена [109]. Так, выход полибутадиена при оптимальном мольном соотношении ИБХ к $AlEt_2Cl$, равном 100 к 1, составляет 52.4 мас.% за 1 час процесса (табл.3.10). Характерной чертой полимеризации бутадиена при температуре 20 °С под действием системы $AlEt_2Cl$–ИБХ является индукционный период процесса, продолжительность которого составляет от 10 до 15 мин в зависимости от соотношения ИБХ к $AlEt_2Cl$ в системе (табл.3.10 и рис.3.8, зависимости *2* и *3*). После окончания индукционного периода

Таблица 3.10 – Результаты полимеризации бутадиена при 20 °С в зависимости от природы АГ, мольного соотношения АГ к $AlEt_2Cl$ и продолжительности полимеризации[1]

АГ	АГ / $AlEt_2Cl$	Время, мин	Выход полимера, мас.%	Молекулярные характеристики			H_c, мол.%
				$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n	
–	0	1440	2.7	–	–	–	–
НБХ	10	240	2.5	–	–	–	–
	100	240	2.8	–	–	–	–
	200	240	2.6	–	–	–	–
ИБХ	50	15	4.5	–	–	–	–
		30	41.1	8.1	64.2	7.9	48
		60	50.3	11.7	244.3	20.9	45
		240	57.5[2]	15.2	437.3	28.8	43
	100	10	4.8	–	–	–	–
		15	28.0	5.4	27.1	5.0	51
		30	42.6	7.7	58.6	7.6	49
		60	52.4	8.2	143.9	17.5	46
		240	60.6[3]	9.3	221.5	23.8	43
	150	10	4.0	–	–	–	–
		20	19.8	5.4	28.3	5.2	52
		30	35.6	6.9	37.1	5.4	49
		60	41.7	7.6	59.0	7.8	46
		240	49.8	8.2	123.9	15.1	46
		1440	52.6[4]	8.4	258.4	30.8	43
	200	30	32.2	5.9	31.1	5.3	49
		60	36.4	7.3	44.7	6.1	47
		240	44.2	7.7	81.1	10.5	45
ТБХ	100	0.08	55.5	1.3	2.8	2.1	64
		0.5	78.1	1.4	3.0	2.2	62
		5	91.3	1.4	3.3	2.4	58
		60	99.9[5]	1.5	3.6	2.4	55

[1]Условия полимеризации: $[C_4H_6] = 2.0$ моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 20 °С, CH_2Cl_2. Все синтезированные полимеры бутадиена не содержат нерастворимую фракцию. [2]Температура стеклования полибутадиена (T_c) 65 °С, температура размягчения ($T_р$) 170 °С; [3]$T_c = 64$ °С, $T_р = 165$ °С; [4]$T_c = 64$ °С, $T_р = 162$ °С; [5]$T_c = (-30$°С).

полимеризация бутадиена протекает с относительно высокой скоростью вплоть до 35-40% уровня выхода полибутадиена. Затем скорость процесса уменьшается, однако полимеризация бутадиена не прекращается (табл.3.10). Таким образом, процесс полимеризации бутадиена в присутствии системы $AlEt_2Cl$–ИБХ характеризуется выраженным нестационарным характером.

Что касается молекулярных характеристик полибутадиена, то, прежде всего, следует отметить, что все полученные полимеры не содержат в своем

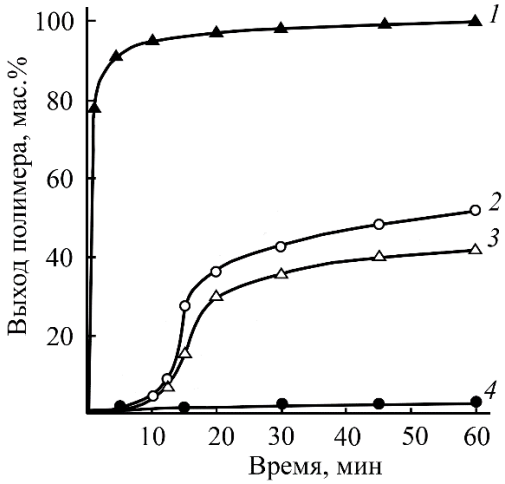


Рисунок 3.8 – Зависимость выхода полимера от времени полимеризации бутадиена в присутствии инициирующих систем $AlEt_2Cl$–ТБХ (*1*), $AlEt_2Cl$–ИБХ (*2, 3*) и $AlEt_2Cl$–НБХ (*4*). Условия полимеризации: мольное соотношение АГ к $AlEt_2Cl$ составляет 100 к 1 (*1*, *2 и 4*) и 150 к 1 (*3*), остальное в табл.3.10.

составе НФ. С ростом конверсии мономера увеличиваются значения M_n, M_w и M_w/M_n полибутадиена (табл.3.10). При выходах полимера более 50 мас.% синтезированные полибутадиены представляют собой твердые термопластичные полимеры с температурами стеклования на уровне 64-65 °С и размягчения 162-170 °С.

Для сравнения на рисунке 3.8 также приведена зависимость выхода полибутадиена от времени для процесса полимеризации бутадиена в присутствии системы $AlEt_2Cl$–ТБХ в идентичных условиях (исходная концентрация бутадиена составляет 2.0 моль/л). Как видно из данных рисунка 3.8 (зависимость *1*) полимеризация бутадиена на системе $AlEt_2Cl$–ТБХ протекает без индукционного периода с высокой скоростью и выходом полимера. Значительно отличаются и молекулярные характеристики полибутадиена, полученного на системе $AlEt_2Cl$–ТБХ (табл.3.10). С ростом выхода полимера значения M_n полибутадиенов находятся приблизительно на одинаковом низком уровне ($1.3\cdot10^3$ – $1.5\cdot10^3$ г/моль), а значения M_w полимера возрастают от $2.8\cdot10^3$ до $3.6\cdot10^3$ г/моль, что на 1-2 порядка ниже, чем M_w полибутадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ИБХ (табл.3.10). Важно отметить значительно более высокий уровень ненасыщенности полибутадиенов (55-64 мол.%), синтезированных на системе $AlEt_2Cl$–ТБХ, по

сравнению с полимерами бутадиена, полученных на системе $AlEt_2Cl$–ИБХ (43-52 мол.%) в схожих условиях проведения процесса полимеризации (табл.3.10).

3.1.4 Строение полимерной цепи полибутадиенов, синтезированных под действием инициирующих систем АОС – алкилгалогениды

Строение макромолекул полибутадиенов, полученных в присутствии систем $AlEt_2Cl$ – третичные АГ

Система $AlEt_2Cl$ – 2-хлор-2-метилбутан

Строение полимерной цепи синтезированных полибутадиенов изучалось с использованием методов одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии [110]. На рисунках 3.9 и 3.10 для полибутадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$ – 2-хлор-2-метилбутан (ХМБ), представлены алифатические и олефиновые области «стандартного» ^{13}C ЯМР-спектра (рис.3.9*б* и 3.10*б*) и ^{13}C ЯМР-спектра с T_2-фильтром (рис.3.9*а* и 3.10*а*).

Сравнительный анализ данных литературы [97] и ЯМР-спектров, представленных на рисунках 3.9*б* и 3.10*б*, позволяет сделать вывод, что ненасыщенная часть основной полимерной цепи состоит из 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев с различным типом присоединения (раздел 1.2.4.1, таблица 1.10). Наиболее интенсивные спектральные сигналы принадлежат метиленовым и метиновым атомам углерода 1,4-*транс*-звена, расположенного в триаде 1,4-*транс*-звеньев (табл.1.10, структура I), имеющие химические сдвиги (δ) соответственно 32.6 и 129.8 м.д [97]. Более слабые по интенсивности сигналы с δ 38.0, 128.2, 131.1 и 32.6 м.д. принадлежат атомам углерода 1,4-*транс*-звена, связанным с метиновым атомом углерода 1,2-звена (табл.1.10, структура II). Сигналы с δ 30.0, 130.3, 129.6 и 32.6 соответствуют атомам углерода 1,4-*транс*-звена, связанному с метиленовым атомом углерода 1,2-звена (табл.1.10, структура III). Атомам углерода 1,2-звена, расположенного между 1,4-*транс*-звеньев (табл.1.10, структура IV), соответствуют сигналы с δ 33.8, 43.3, 142.5 и

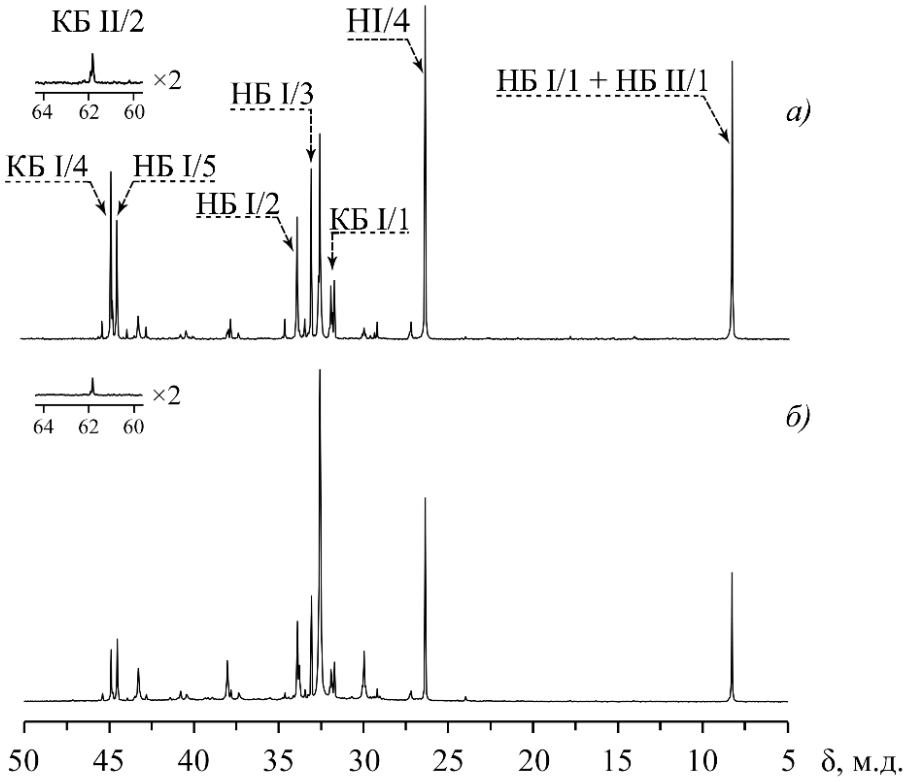


Рисунок 3.9 – Алифатические области ^{13}C ЯМР-спектров полибутадиена с T_2-фильтром (*а*) и без фильтра (*б*). Условия синтеза: (-78) °С; $[C_4H_6]$ = 4.0 моль/л; $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; [ХМБ] = 0.5 моль/л; время реакции 5 мин. Выход полимера 79.6 мас.%. На рисунках 3.9*а*, 3.10*а,* 3.11*а,* 3.12 и 3.13 обозначены сигналы атомов углерода в начальных и концевых звеньях полибутадиена.

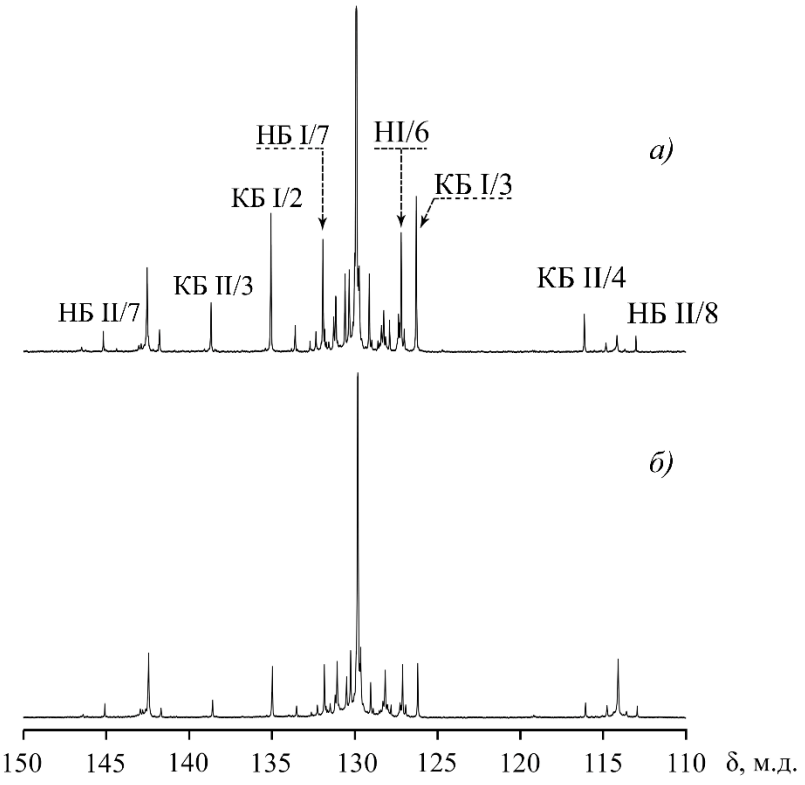


Рисунок 3.10 – Олефиновые области ^{13}C ЯМР-спектров полибутадиена с T_2-фильтром (*а*) и без фильтра (*б*). Условия синтеза и обозначения представлены на рисунке 3.9.

114.1 м.д [97]. В полимерной цепи полибутадиена отсутствуют сигналы атомов углерода в 1,4-*цис*-звеньях, шестичленных циклических структурах и концевых сопряженных звеньях [19, 20]. Количественный расчет содержания структурных звеньев в полибутадиене, выполненный по методике работы [97], дает следующие результаты: 80 мол.% 1,4-*транс*- и 20 мол.% 1,2-звеньев.

Для идентификации строения начальных звеньев в макромолекулах полибутадиена, синтезированного под действием системы $AlEt_2Cl$–ХМБ, использовались ^{13}C ЯМР-спектры с T_2-фильтром (рис. 3.9*а* и 3.10*а*), DEPT-135° ^{13}C ЯМР-спектры (рис.3.11*б*), а также ^{1}H, ^{13}C HSQC (рис.3.12) и HMBC 2D ЯМР-спектры (рис.3.13).

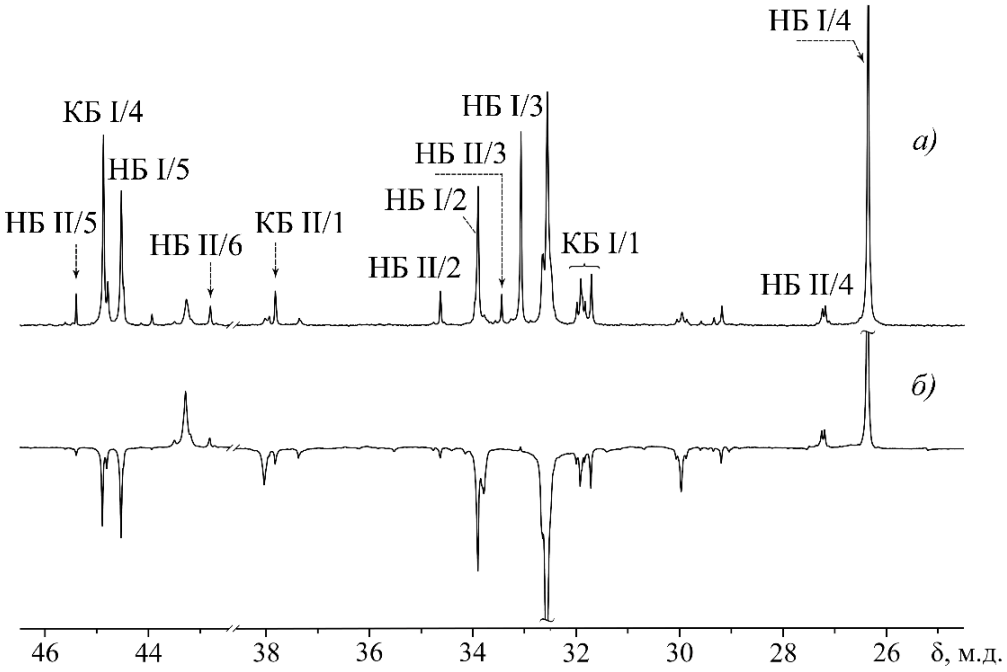


Рисунок 3.11 – Фрагменты алифатических областей ^{13}C ЯМР-спектра полибутадиена с T_2-фильтром (*а*) и DEPT-135° ^{13}C ЯМР-спектра (*б*).

Известно, что применение T_2-фильтра в ЯМР экспериментах позволяет значительно увеличить интенсивность спектральных сигналов атомов углерода в более подвижных начальных и концевых звеньях макромолекул полидиенов [111, 112]. Действительно, в алифатической и олефиновой областях ^{13}C ЯМР-спектра с T_2-фильтром полибутадиена (рис.3.9*а*, 3.10*а*) наблюдается существенное увеличение интенсивностей ряда спектральных

сигналов, по сравнению с интенсивностью на «стандартном» ^{13}C ЯМР-спектре (рис.3.9*б*, 3.10*б*).

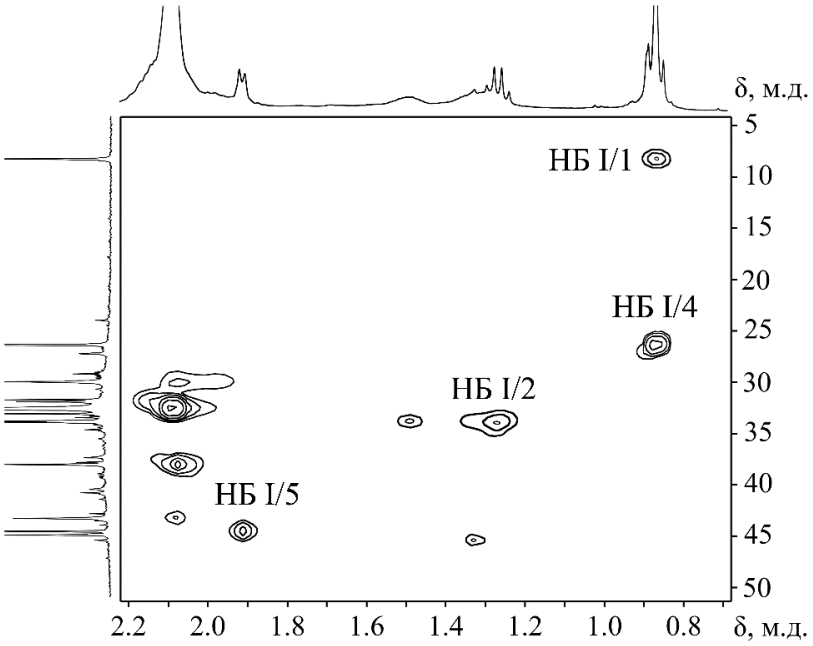


Рисунок 3.12 – Алифатическая область ^{1}H, ^{13}C HSQC 2D ЯМР-спектра полибутадиена, синтезированного под действием системы $AlEt_2Cl$ – ХМБ.

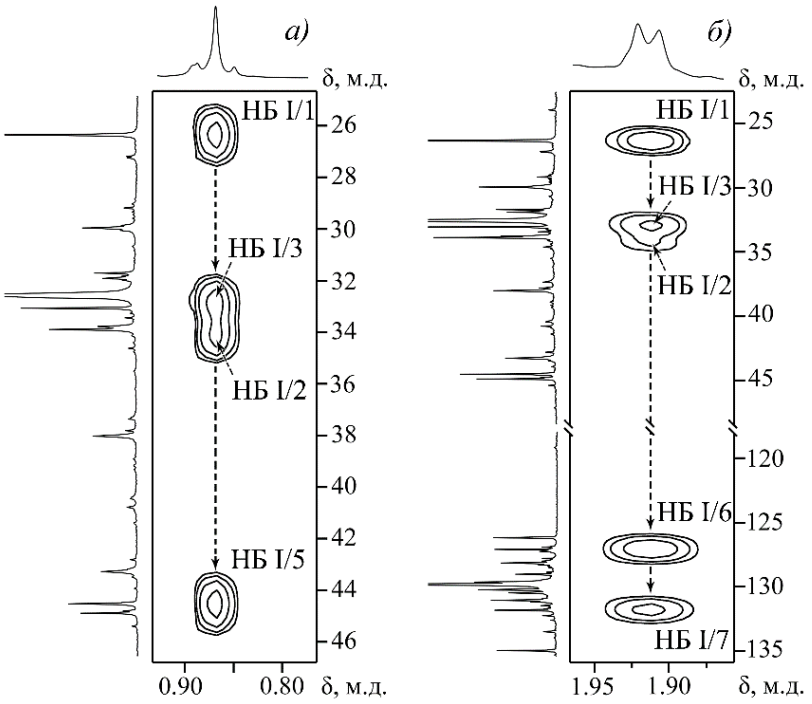
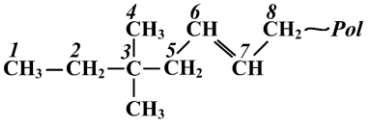
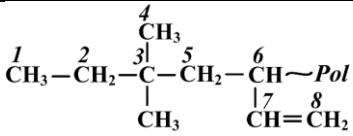
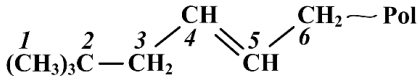
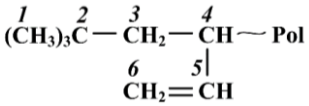
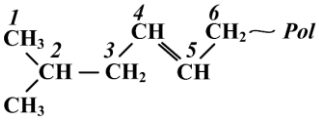
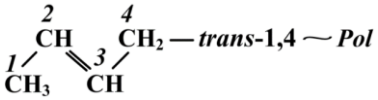
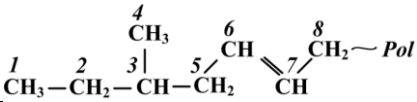


Рисунок 3.13 – Фрагменты спектра ^{1}H, ^{13}C HMBC 2D ЯМР-спектра полибутадиена, синтезированного под действием системы $AlEt_2Cl$ – ХМБ, в областях δ 0.8-0.9 м.д. (*а*) и 1.85-1.95 м.д. (*б*) по протонной шкале спектра.

Логично предположить, что данные сигналы принадлежат атомам углерода, расположенным в терминальных звеньях макромолекул полибутадиена.

Предполагаемое строение начальных звеньев, образующихся в результате реакции инициирования катионной полимеризации бутадиена под действием системы $AlEt_2Cl$–2-хлор-2-метилбутан, представлено в таблице 3.11 (структуры НБ I и НБ II).

Таблица 3.11 – Строение начальных звеньев в макромолекулах полибутадиенов, синтезированных под действием систем АОС – АГ. Номера атомов углерода в структурах обозначены арабскими цифрами.

Обозначение начального звена	Структурная формула начального звена	Инициирующие системы, на которых синтезирован полибутадиен
НБ I		$AlEt_2Cl$–2-метил-2-хлорбутан
НБ II		
НБ III		$AlEt_2Cl$–*трет*-бутилхлорид $AlEt_2Cl$–*трет*-бутилбромид $AlEt_2Cl$–изобутилхлорид
НБ IV		
НБ V		$AlEt_2Cl$–изопропилхлорид $AlEt_3$–изопропилхлорид $AlEtCl_2$–изопропилхлорид
НБ VI		$AlEt_2Cl$–изопропилхлорид $AlEt_3$–изопропилхлорид $AlEtCl_2$–изопропилхлорид $AlEt_2Cl$–изобутилхлорид $AlEt_2Cl$–2-хлорбутан
НБ VII		$AlEt_2Cl$–2-хлорбутан

Начальное звено со структурой НБ I представляет собой диметилпропановый фрагмент инициатора (ХМБ), связанного с 1,4-*транс*-звеном полибутадиена, а начальное звено со структурой НБ II представляет собой фрагмент инициатора, связанный с 1,2-звеном полибутадиена (табл. 3.11).

Расчетные и экспериментально найденные значения химических сдвигов сигналов атомов углерода в структурах НБ I и НБ II представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Расчетные и экспериментально найденные химические сдвиги сигналов атомов углерода и водорода в начальных звеньях полибутадиена со структурой НБ I и НБ II.

Начальное звено	Наименование сигнала на рис.3.9-3.13	Химические сдвиги, м.д.		
		^{13}C ЯМР		^{1}H ЯМР
		Расчет	Эксперимент	Эксперимент
НБ I	НБ I/1	8.2	8.3	0.87
	НБ I/2	34.5	33.9	1.28
	НБ I/3	33.4	33.1	–
	НБ I/4	27.8	26.4	0.87
	НБ I/5	45.4	44.5	1.92
	НБ I/6	126.7	127.1	5.43
	НБ I/7	130.9	131.8	5.41
НБ II	НБ II/1	8.3	8.3	0.87
	НБ II/2	34.7	34.4	1.26
	НБ II/3	33.9	33.4	–
	НБ II/4	28.5	27.2	0.88
	НБ II/5	46.7	45.4	1.32
	НБ II/6	41.3	42.8	2.31
	НБ II/7	144.6	145.1	5.65
	НБ II/8	113.2	112.9	4.94-5.00

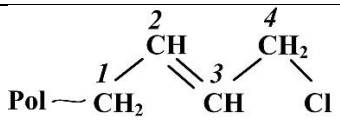
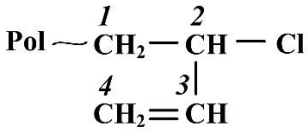
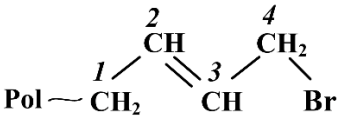
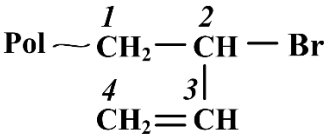
Как видно из данных таблицы 3.12, наблюдается хорошая корреляция между расчетными и экспериментально найденными на ^{13}C ЯМР-спектрах значениями химических сдвигов сигналов атомов углерода в структурах НБ I и НБ II. Важно отметить, что на ^{13}C ЯМР-спектре с T_2-фильтром значительно увеличились интенсивности всех экспериментально найденных сигналов атомов углерода в начальных звеньях (табл. 3.12), по сравнению с интенсивностями на «стандартном» ^{13}C ЯМР-спектре (рис.3.9 и 3.10). Это является одним из доказательств принадлежности данных сигналов к атомам углерода в начальных звеньях.

Другим доказательством корректности идентификации строения начальных звеньев являются данные DEPT-135° ^{13}C ЯМР-спектра. Как видно из рисунка 3.11*b*, в алифатической области спектра сигналы с δ 26.4 и 27.2 м.д.

имеют положительные инкременты и могут принадлежать метильным или метиновым атомам углерода. Сигналы с δ 33.9, 34.4, 44.5 и 45.4 м.д. имеют отрицательные инкременты и принадлежат метиленовым атомам углерода, а сигналы с δ 33.1 и 33.4 м.д. на спектре отсутствуют, следовательно, относятся к четвертичным атомам углерода. Корректность идентификации строения начальных звеньев также подтверждают данные двумерных ЯМР-спектров. Согласно ^{1}H, ^{13}C HSQC 2D ЯМР-спектру сигналы атомов углерода НБ I/1 (δ 8.3 м.д.) и НБ I/5 (δ 44.5 м.д.) по углеродной шкале спектра располагаются соответственно в областях δ 0.87 и 1.92 м.д. по протонной шкале спектра (рис.3.12). Как видно из рисунка 3.13*а*, на вертикальной линии с δ 0.87 м.д. по протонной шкале ^{1}H, ^{13}C HMBC 2D ЯМР-спектра наблюдаются кросс-пики с сигналами при δ 26.4, 33.1, 33.9 и 44.5 м.д. по углеродной шкале спектра. Вместе с тем, на вертикальной линии с δ 1.92 м.д. по протонной шкале спектра ^{1}H, ^{13}C HMBC 2D ЯМР спектра (рис.3.13*б*) наблюдаются кросс-пики с сигналами при δ 26.4, 33.1, 33.9, 127.1 и 131.8 м.д. Следовательно, сигналы при δ 8.3, 26.4, 33.1, 33.9, 44.5, 127.1 и 131.8 принадлежат одной структуре начального звена со структурой НБ I, строение которого доказано комбинацией ^{1}H, ^{13}C HSQC и HMBC 2D ЯМР-спектров [110]. Аналогичными методами было доказано строение начального звена со структурой НБ II. Следует отметить, что на ЯМР-спектрах полибутадиена, синтезированного на изученных инициирующих системах, не обнаружены сигналы атомов углерода и водорода концевых звеньев, представляющих собой этильные группы, связанные с 1,4-*транс*-, 1,2- или 2,1-звеном полибутадиена. Это свидетельствует о том, что в изучаемых процессах полимеризации бутадиена реакция передачи растущей цепи на $AlEt_2Cl$ не протекает.

Что касается строения концевых звеньев макромолекул полибутадиена, то на ^{13}C ЯМР-спектрах обнаружены отчетливые сигналы атомов углерода в двух типах концевых хлораллильных звеньях с 1,4-*транс*- (КБ I) и 1,2- (КБ II) структурой (табл.3.13). Установлено, что положение сигналов атомов углерода на ^{13}C ЯМР-спектре в концевых звеньях КБ I и КБ II полибутадиена,

Таблица 3.13 – Строение концевых хлораллильных и бромаллильных звеньев в макромолекулах полибутадиенов, синтезированных под действием систем АОС – АГ. Номера атомов углерода обозначены арабскими цифрами

Обозначение концевого звена	Структурная формула концевого звена	Инициирующие системы, на которых синтезирован полибутадиен
КБ I		$AlEt_2Cl$–2-метил-2-хлорбутан $AlEt_2Cl$ – *трет*-бутилхлорид $AlEt_2Cl$–изопропилхлорид $AlEt_3$–изопропилхлорид $AlEtCl_2$–изопропилхлорид
КБ II		
КБ III		$AlEt_2Cl$ – *трет*-бутилбромид
КБ IV		

синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ХМБ, совпадает с положением сигналов атомов углерода в концевых хлораллильных звеньях полибутадиена, полученного под действием системы $TiCl_4$–ТБХ (табл.1.12) [93]. Атомам углерода концевого звена со структурой КБ I принадлежат сигналы с δ 31.7-31.9 (КБ I/1), 135.1 (КБ I/2), 126.1 (КБ I/3) и 45.0 (КБ I/4) м.д. Атомам углерода концевого звена со структурой КБ II соответствуют следующие сигналы (δ): 37.5 (КБ II/1), 61.9 (КБ II/2), 138.5 (КБ II/3) и 116.1 (КБ II/4) м.д. (рис.3.9-3.11).

Таким образом, в результате проведенной работы все основные спектральные сигналы, присутствующие на ^{13}C ЯМР-спектрах полибутадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$ – ХМБ, были приписаны соответствующим атомам углерода, располагающихся в структурах основной полимерной цепи или в начальных и концевых звеньях макромолекул полибутадиена.

Система $AlEt_2Cl$ – трет-бутилхлорид

На рисунке 3.14 представлены алифатическая и олефиновая области ^{13}C ЯМР-спектра полибутадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$ – ТБХ.

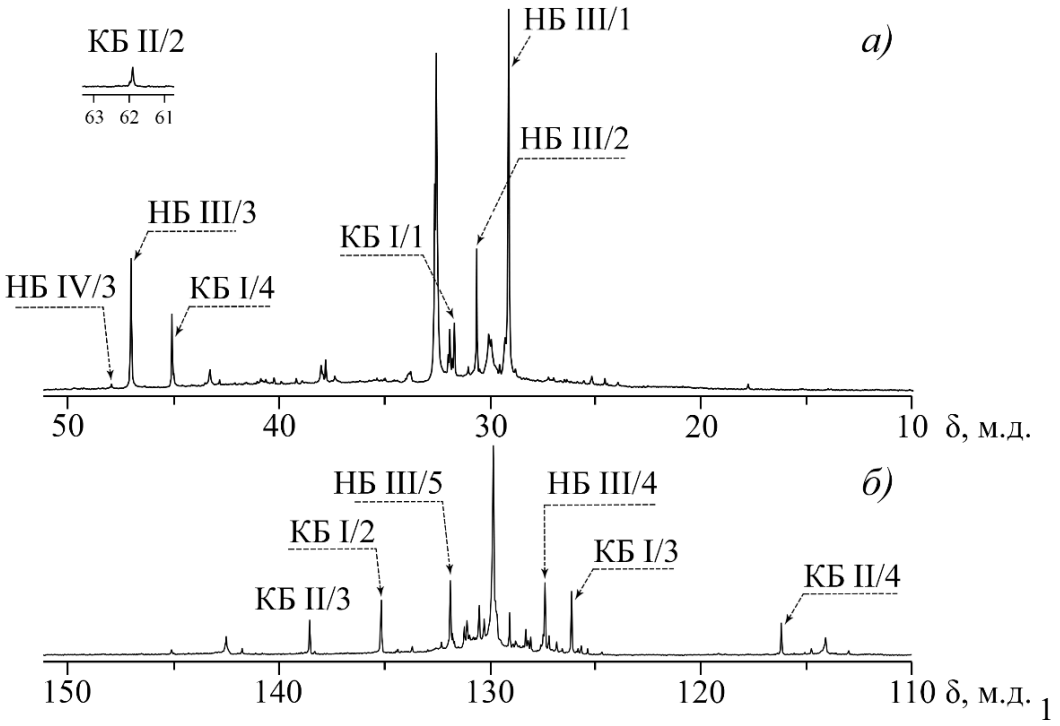


Рисунок 3.14. Алифатическая (*а*) и олефиновая (*б*) области ^{13}C ЯМР-спектра полибутадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ТБХ. Условия синтеза: ТБХ/$AlEt_2Cl$=100, 20 °С, время 15 с, выход полимера 64.0 мас.%. На рисунке 3.14*а* и *б* обозначены характеристические сигналы атомов углерода в начальных и концевых звеньях полибутадиена.

Сравнительный анализ ^{13}C ЯМР-спектров, представленных на рисунке 3.14, 3.9 и 3.10, свидетельствует об идентичном строении структурных звеньев в ненасыщенной части основной полимерной цепи полибутадиенов, синтезированных на системах $AlEt_2Cl$–ХМБ и $AlEt_2Cl$–ТБХ. Что касается строения терминальных звеньев полимерной цепи полибутадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ТБХ, то в ^{13}C ЯМР-спектре идентифицированы сигналы двух типов начальных звеньев, представляющих собой *трет*-бутильные группы, связанные с 1,4-*транс*-звеном (структура НБ III) и с 1,2-звеном полибутадиена (структура НБ IV) (табл. 3.11).

Положение сигналов атомов углерода в начальных *трет*-бутильных звеньях на ^{13}C ЯМР-спектрах ранее было определено в работе (табл.1.11) [93], посвященной изучению строения полибутадиена, полученного на системе

$TiCl_4$–ТБХ. Сравнительный анализ ^{13}C ЯМР-спектров полибутадиена, синтезированного под действием системы $AlEt_2Cl$ – ТБХ (рис. 3.14) с литературными данными для полибутадиена, полученного на «титановой» системе [93, 97], показал полную идентичность положения соответствующих спектральных сигналов. Атомам углерода структуры НБ III принадлежат следующие спектральные сигналы: (δ) 29.2 (НБ III/1), 30.7 (НБ III/2), 47.0 (НБ III/3), 127.4 (НБ III/4), 131.9 (НБ III/5) и 32.6 (НБ III/6) м.д. (рис.3.14). Атомам углерода начального звена со структурой НБ IV соответствуют спектральные сигналы с δ 30.1 (НБ IV/1), 31.1 (НБ IV/2), 48.0 (НБ IV/3), 43.8 (НБ IV/4), 141.8 (НБ IV/5) и 112.9 (НБ IV/6) м.д. (рис.3.14).

Как видно из данных рисунка 3.14, на ^{13}C ЯМР-спектрах полибутадиена присутствуют сигналы двух типов концевых хлораллильных звеньев с 1,4-*транс*- (КБ I) и 1,2- (КБ II) структурой (табл.3.13). Положения сигналов атомов углерода концевых хлораллильных звеньев полибутадиена указаны в предыдущем разделе.

Система $AlEt_2Cl$ –трет-бутилбромид

На рисунке 3.15 представлены алифатическая и олефиновая области ^{13}C ЯМР-спектра полибутадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$ – ТББ. Ненасыщенная часть основной полимерной цепи полибутадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ТББ, характеризуется одинаковым строением с полибутадиеном, полученным на системе $AlEt_2Cl$–ХМБ (рис.3.9, 3.10). Как видно из данных рис.3.15, начальные звенья макромолекул представляют собой *трет*-бутильные фрагменты инициатора полимеризации (*трет*-бутилбромида), связанные с 1,4-*транс*- (структура НБ III) и 1,2- (структура НБ IV) звеньями полибутадиена (табл.3.11). Что касается идентификации строения концевых звеньев полибутадиена, то по аналогии со структурой концевых хлораллильных звеньев, можно предположить, что концевые звенья полибутадиена являются бромаллильными и также имеют 1,4-*транс*- (КБ III) и 1,2-(КБ IV) структуру (табл.3.13).

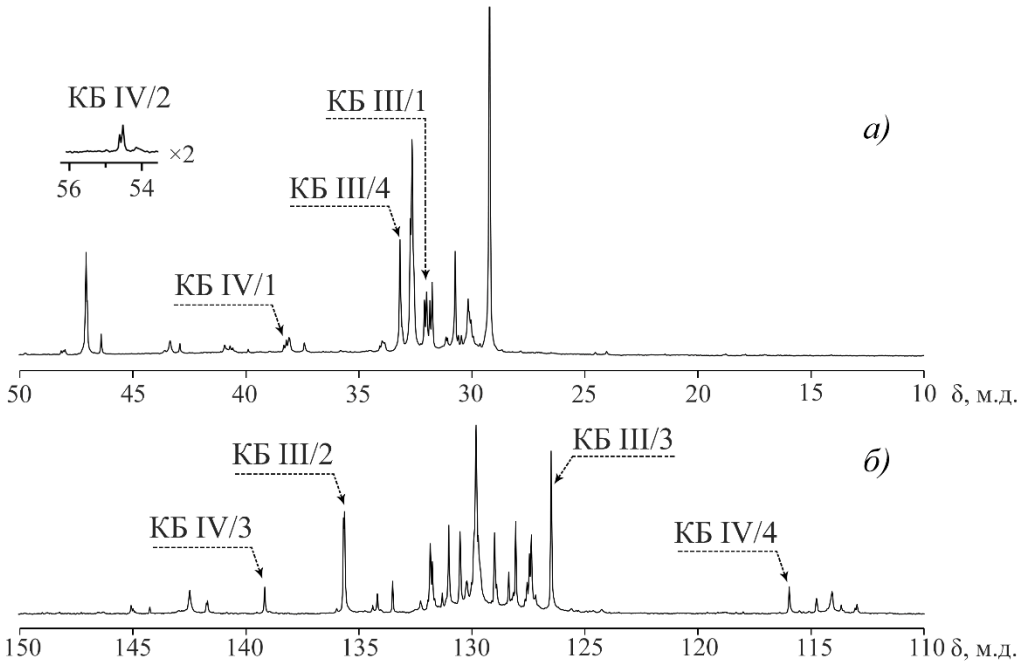


Рисунок 3.15 – Алифатическая (*а*) и олефиновая (*б*) области ^{13}C ЯМР-спектра полибутадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ТББ. Условия синтеза: температура (-78) °С; $[C_4H_6]$ = 4.0 моль/л; $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; [ТББ] = 0.5 моль/л; выход полимера 83.0 мас.%. На рисунке 3.15*а* и *б* обозначены сигналы атомов углерода в начальных и концевых звеньях полибутадиена.

Расчетные и экспериментально найденные значения химических сдвигов атомов углерода в структурах КБ III и КБ IV представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Расчетные и экспериментально найденные химические сдвиги сигналов атомов углерода и водорода в концевых бромалльных звеньях полибутадиена со структурой КБ III и КБ IV

Структура концевого звена	Атом углерода	Тип атома углерода	Химические сдвиги атомов углерода, м.д.	
			Расчет	Эксперимент
КБ III	1	CH_2	31.3	31.8-32.0
	2	CH	134.9	135.6
	3	CH	125.8	126.5
	4	CH_2	32.9	33.2
КБ IV	1	CH_2	38.7	38.2, 38.3
	2	CH	53.9	54.6, 54.7
	3	CH	136.1	139.1
	4	CH_2	117.4	116.0

Как видно из данных таблицы 3.14, наблюдается хорошая корреляция между расчетными и экспериментально найденными на ^{13}C ЯМР-спектрах

значениями химических сдвигов атомов углерода в структурах КБ III и КБ IV (рис.3.15). Корректность идентификации строения концевых бромаллильных звеньев было дополнительно доказано с использованием методов DEPT-135°C ^{13}C ЯМР-спектров, а также двумерных ^{1}H, ^{13}C HSQC и HMBC ЯМР-спектров по методологии, представленной ранее (рис.3.11 – 3.13).

Строение макромолекул полибутадиенов, полученных в присутствии систем АОС – вторичные АГ

Системы $AlEt_2C$ l– ИПХ, $AlEt_3$ – ИПХ, $AlEtCl_2$ – ИПХ

На рисунках 3.16 и 3.17 представлены ^{13}C ЯМР-спектры полибутадиена, синтезированного под действием системы $AlEt_2Cl$–ИПХ (рис.3.16*б* и 3.17*б*), а также ^{13}C ЯМР-спектры, полученные с использованием T_2-фильтра (рис.3.16*а* и 3.17*а*). Как видно из данных рисунков 3.16 и 3.17 ненасыщенная часть основной полимерной цепи полибутадиена характеризуется одинаковым строением с полибутадиеном, синтезированным на системе $AlEt_2Cl$ – ХМБ (рис.3.9, 3.10).

Что касается строения начальных звеньев полибутадиена, то следует отметить, что в алифатической области ^{13}C ЯМР-спектра с T_2-фильтром значительно увеличились интенсивности сигналов с δ 22.2, 28.3 и 41.9 м.д. (рис.3.16*а*). Логично предположить, что сигналы, интенсивность которых выросла на ^{13}C ЯМР спектре с T_2-фильтром, принадлежат атомам углерода в начальных или концевых звеньях полимерной цепи. Предполагаемое строение начального звена, представляющего собой изопропильный фрагмент инициатора (ИПХ) связанного с 1,4-*транс*-звеном полибутадиена, представлено в таблице 3.11 (структура НБ V). Расчетные и экспериментально наблюдаемые сигналы атомов углерода в начальном звене со структурой НБ V представлены в таблице 3.15. Как видно из данных таблицы 3.15 наблюдается хорошая корреляция расчетных и экспериментально наблюдаемых на ^{13}C ЯМР-спектре (рис.3.16*а* и 3.17*а*) значений химических сдвигов сигналов атомов углерода в начальном звене со структурой НБ V.

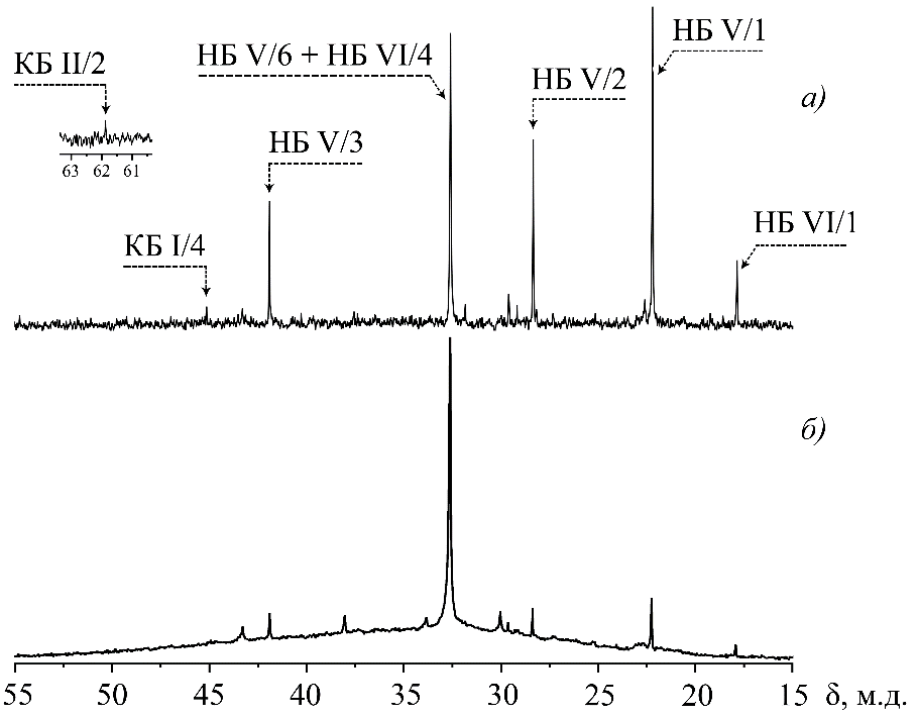


Рисунок 3.16 – Алифатические области ^{13}C ЯМР-спектров полибутадиена с T_2-фильтром (*а*) и без фильтра (*б*). Условия синтеза: температура 20 ºС; $[C_4H_6]$ = 2.0 моль/л, $[AlEt_2Cl]$ = $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; [ИПХ] = 1.25 моль/л; время реакции 3 мин. Выход полимера 45.4 мас.%. На рисунках 3.16*а* и 3.17*а* обозначены сигналы атомов углерода в начальных и концевых звеньях полимера.

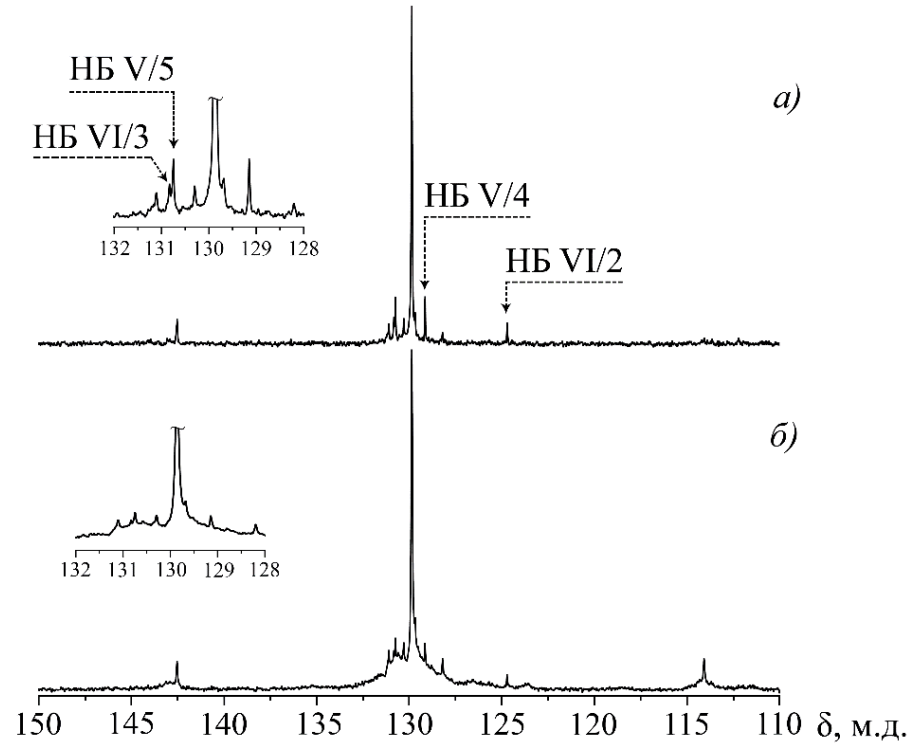


Рисунок 3.17 – Олефиновые области ^{13}C ЯМР-спектров полибутадиена с T_2-фильтром (а) и без T_2-фильтра (*б*). Условия синтеза и обозначения представлены на рисунке 3.16.

Таблица 3.15 – Расчетные и экспериментально найденные химические сдвиги (δ) спектральных сигналов атомов углерода и водорода в начальных звеньях полибутадиенов, синтезированных на системе $AlEt_2Cl$–ИПХ

Номер атома углерода	Тип атома углерода	Сигнал	δ, м.д.		
			^{13}C ЯМР		^{1}H ЯМР
			расчет.	экспер.	экспер.
1	CH_3	НБ V/1	22.5	22.2	0.91, 0.93
2	CH	НБ V/2	28.9	28.3	1.62
3	CH_2	НБ V/3	41.6	41.9	1.91
4	CH	НБ V/4	–	129.2	5.42
5	CH	НБ V/5	–	130.7	5.52
6	CH_2	НБ V/6	–	32.6	2.06

Кроме того, согласно данным DEPT-135º ^{13}C ЯМР-спектра (Приложение №2, далее П№2, рис. П2.1) сигналы с δ 22.2 и 28.3 м.д. имеют положительный инкремент и принадлежат метильным или метиновым атомам углерода, а сигнал с δ 41.9 м.д. характеризуется отрицательным инкрементом и принадлежит метиленовому атому углерода. Доказательство принадлежности сигналов с δ 22.2, 28.3 и 41.9 м.д. к одной структуре НБ V, а также идентификация положения сигналов олефиновых атомов углерода начального звена НБ V проведена с помощью ^{1}H, ^{13}C HSQC и ^{1}H, ^{13}C HMBC 2D ЯМР спектра (рис.П2.2 и П2.3) по аналогичной методике, описанной в разделе 3.1.4.1.

Кроме сигналов атомов углерода начальной группы НБ V на ^{13}C ЯМР-спектрах полибутадиена (рис.3.16, рис.3.17) присутствуют значительно более слабые по интенсивности сигналы атомов углерода начального 1,4-*транс*-звена, образующегося в результате инициирования реакции полимеризации бутадиена протоном (структура НБ VI, табл.3.11). Положение сигналов атомов углерода и водорода начального звена со структурой НБ VI на ЯМР-спектрах определено ранее в работе [111]. Сигналы с δ 17.8, 124.7, 130.8 и 32.6 принадлежат соответственно атомам углерода НБ VI/1, НБ VI/2, НБ VI/3 и НБ VI/4 начального звена НБ VI и присутствуют как на одномерных ^{1}H, ^{13}C ЯМР-

спектрах (рис. 3.16*а*, 3.17*а*), так и на двумерных ^{1}H, ^{13}C HSQC и HMBC 2D ЯМР-спектрах полибутадиена (рис. П2.2 и П2.3).

Что касается концевых звеньев, то только на ^{13}C ЯМР-спектрах с T_2-фильтром обнаружены очень слабые по интенсивности сигналы атомов углерода и водорода в концевых хлораллильных звеньях с 1,4-*транс*- (КБ I) и 1,2- (КБ II) структурой (табл.3.13). Так, на ^{13}C ЯМР-спектре с T_2-фильтром (рис.3.16*а*) присутствуют слабые по интенсивности сигналы с δ 45.0 и 61.9 м.д. атомов углерода КБ I/4 и КБ II/2. На «стандартном» ЯМР-спектре (рис.3.16*б*) сигналы атомов углерода КБ I/4 и КБ II/2 отсутствуют, что говорит о чрезвычайно низком содержании концевых хлораллильных звеньев в анализируемом полибутадиене (менее 0,1 мол.%).

Сравнительный анализ ^{13}C ЯМР-спектров полибутадиенов (рис.П2.4), синтезированных на системах $AlEt_3$–ИПХ, $AlEt_2Cl$–ИПХ и $AlEtCl_2$–ИПХ в схожих условиях полимеризации, свидетельствует о практически одинаковой микроструктуре макромолекул полибутадиена, синтезированных под действием вышеуказанных систем, включая строение начальных и концевых звеньев (табл.П2.2).

Система $AlEt_2Cl$-2-хлорбутан

На рисунке 3.18 представлены алифатические области ^{13}C ЯМР-спектров полибутадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–2-ХБ. Олефиновая область ^{13}C ЯМР-спектра, DEPT-135° ^{13}C ЯМР-спектр и двумерный ^{1}H, ^{13}C HSQC 2D ЯМР-спектр представлены соответственно на рис. П2.5-П2.8. Как видно из рис.3.18*б* и П2.5 основная полимерная цепь полибутадиена, полученного на системе $AlEt_2Cl$–2-ХБ, характеризуется строением идентичным строению полибутадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ХМБ (рис.3.9, 3.10). В таблице 3.11 представлено строение начального звена НБ VII, представляющего собой *втор*-бутильный фрагмент инициатора (2-хлорбутана), связанного с 1,4-*транс*-звеном полибутадиена. Расчетные значения химических сдвигов сигналов атомов углерода структуры НБ VII

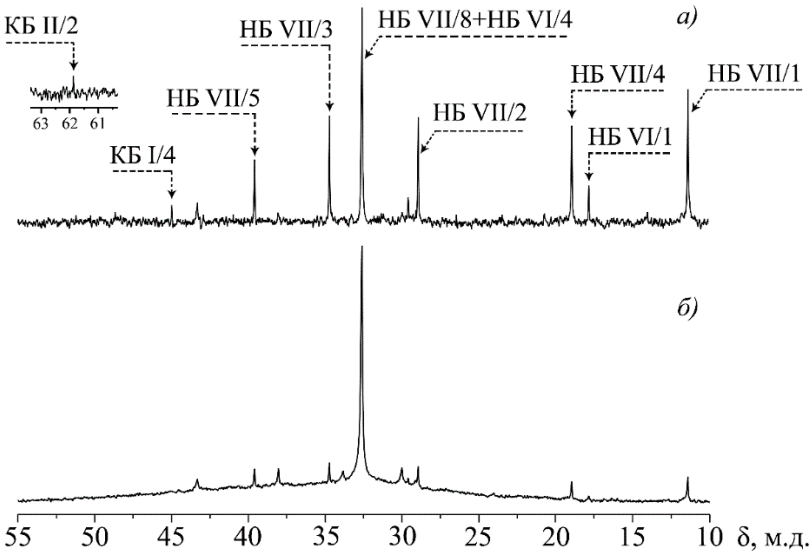


Рисунок 3.18 – Алифатические области ^{13}C ЯМР спектров полибутадиена с T_2-фильтром (*а*) и без T_2-фильтра (*б*). Условия синтеза: температура минус 30 ºС; $[C_4H_6]$ = 2.0 моль/л; $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; [2-ХБ] = 1.25 моль/л; время реакции 2 часа. Выход полимера 58.5 мас.%.

Таблица 3.16 – Расчетные и экспериментальные значения химических сдвигов (δ) спектральных сигналов атомов углерода и водорода в начальных звеньях полибутадиенов, синтезированных на системе $AlEt_2Cl$–2-ХБ

Структура	Номер атома углерода	Тип атома углерода	Сигнал	δ, м.д.		
				^{13}C ЯМР		^{1}H ЯМР
				расчет.	экспер.	экспер.
НБ VII	1	CH_3	НБ VII/1	11.9	11.4	0.90
	2	CH_2	НБ VII/2	30.4	28.9	1.15, 1.38
	3	CH	НБ VII/3	33.8	34.7	1.30
	4	CH_3	НБ VII/4	19.2	18.9	0.88
	5	CH_2	НБ VII/5	38.7	39.6	1.85, 2.01
	6	CH	НБ VII/6	–	129.0	5.42
	7	CH	НБ VII/7	–	130.8	5.52
	8	CH_2	НБ VII/8	–	32.6	2.06

составляют: НБ VII/1–11.9, НБ VII/2–30.4, НБ VII/3–33.8, НБ VII/4–19.2 и НБ VII/5–38.7 м.д (табл.3.16).

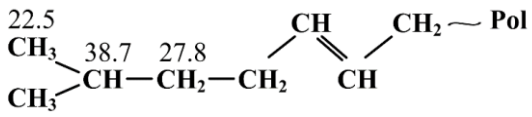
Как видно из данных рисунка 3.18 на ^{13}C ЯМР-спектре с T_2-фильтром значительно увеличились интенсивности сигналов с δ 11.4, 28.9, 34.7, 18.9 и 39.6 м.д., что позволяет предположить, что данные сигналы относятся к атомам углерода начального звена. Согласно данным DEPT-135° ^{13}C ЯМР-спектра (рис.П2.6) сигналы с δ 11.4, 18.9 и 34.7 м.д. принадлежат метильным или

метиновым атомам углерода, а сигналы с δ 28.9 и 39.6 м.д. принадлежат метиленовым атомам углерода. Доказательство принадлежности указанных сигналов к атомам углерода одной структуры НБ VII, а также идентификация положения сигналов олефиновых атомов углерода начальной группы НБ VII были проведены с помощью комбинации ^{1}H, ^{13}C HSQC и ^{1}H, ^{13}C HMBC 2D ЯМР-спектров (рис.П2.7 и П2.8).

Следует отметить, что наряду с начальными звеньями со структурой НБ VII в спектрах полибутадиена, синтезированного с системе $AlEt_2Cl$–2-ХБ, также присутствуют слабые по интенсивности сигналы структуры НБ VI (рис.3.18), а также очень слабые по интенсивности сигналы атомов углерода концевых хлораллильных звеньев со структурами КБ I и КБ II (рис.3.18).

Строение макромолекул полибутадиенов, полученных в присутствии системы $AlEt_2Cl$–изобутилхлорид

На рисунках 3.19*а* и 3.20*а* представлены алифатическая и олефиновая области ^{13}C ЯМР-спектра полибутадиена, полученного на системе $AlEt_2Cl$–ИБХ, а на рисунках 3.19*б* и 3.20*б* представлены алифатическая и олефиновая области ^{13}C ЯМР-спектра сравнительного образца полибутадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ТБХ. Из данных рисунка 3.19 видно, что основная полимерная цепь полибутадиена, полученного на системе $AlEt_2Cl$–ИБХ, характеризуется одинаковым строением с полибутадиеном, синтезированном на системе $AlEt_2Cl$–ХМБ (рис.3.9, 3.10). Можно предположить, что инициирование процесса катионной полимеризации бутадиена осуществляется изобутильным катионом, образующимся при взаимодействии $AlEt_2Cl$ с ИБХ. В этом случае начальное 1,4-*транс*-звено полимерной цепи должно иметь следующую структуру (значения химических сдвигов спектральных сигналов указаны над соответствующими атомами углерода):



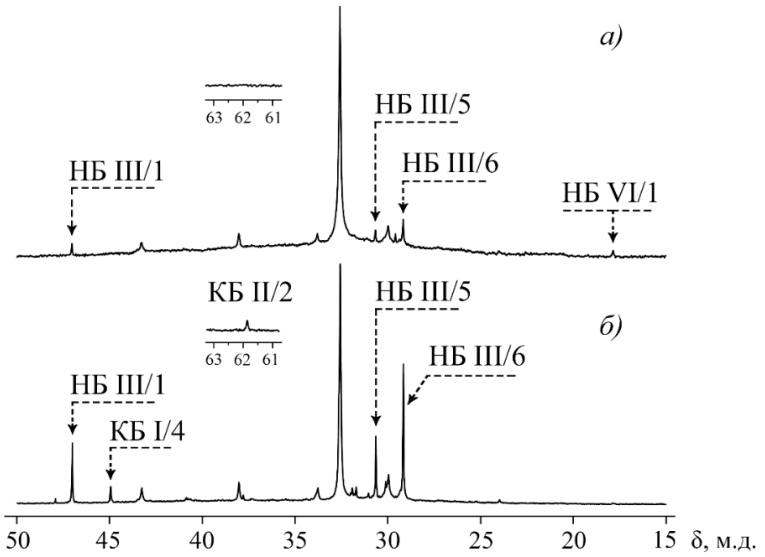


Рисунок 3.19 – Алифатические области ^{13}C ЯМР-спектра полибутадиенов, синтезированных на системе $AlEt_2Cl$–ИБХ (*а*) и $AlEt_2Cl$–ТБХ (*б*). Условия синтеза полимеров: а) ИБХ/$AlEt_2Cl$ =100, $[C_4H_6]$ = 2.0 моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5\cdot10^{-3}$ моль/л; 20 °С, CH_2Cl_2, 60 мин, выход полимера 52.4 мас.%; б) ТБХ/$AlEt_2Cl$ = 100, $[C_4H_6]$ = 2.0 моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5\cdot10^{-3}$ моль/л; 20 °С, CH_2Cl_2, 5 с, выход полимера 55.5 мас.% На рисунках 3.19*а* и 3.19*б* обозначены сигналы атомов углерода в начальных и концевых звеньях полимера.

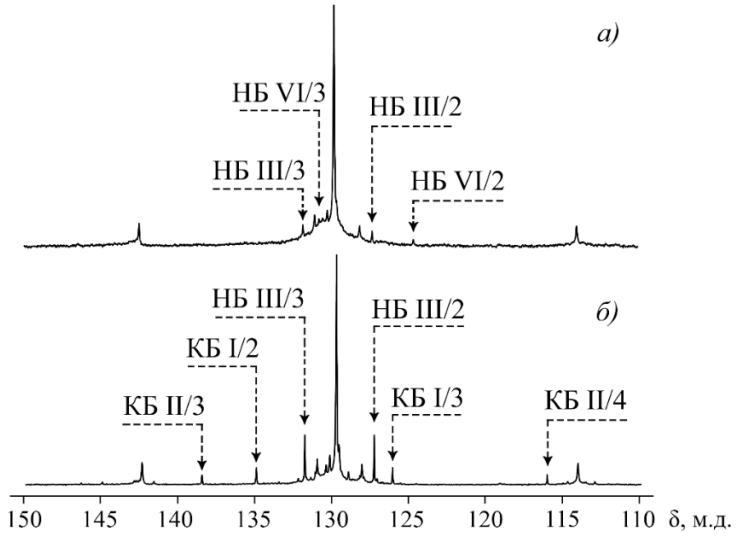


Рисунок 3.20 – Олефиновые области ^{13}C ЯМР-спектра полибутадиенов, синтезированных на системе $AlEt_2Cl$–ИБХ (*а*) и $AlEt_2Cl$–ТБХ (*б*). Условия синтеза на рис.3.19.

Как видно из данных рисунка 3.19*а* сигналы с δ 22.5, 38.7 и 27.8 м.д. в ^{13}C ЯМР-спектре изучаемого образца полибутадиена отсутствуют. С другой стороны, в ^{13}C ЯМР-спектре полибутадиена наблюдаются отчетливые сигналы с δ 29.2, 30.7, 47.0, 127.4 и 131.9 (рис.3.19*а* и *б*), которые соответствуют положению атомов углерода в начальном звене со структурой НБ III, представляющем

собой *трет*-бутильную группу, связанную с 1,4-*транс*-звеном полибутадиена (табл.3.11). Согласно данным DEPT-135° ^{13}C ЯМР-спектра сигнал с δ 29.2 м.д. соответствует атому углерода в метильной группе, сигнал с δ 30.7 м.д. – четвертичному атому углерода, сигнал с δ 47.0 м.д. – метиленовому атому углерода, а сигналы с δ 127.4 и 131.9 м.д. – метиновым олефиновым атомам углерода. Кроме того, сравнительный анализ двумерных ^{1}H, ^{13}C HSQC и HMBC ЯМР-спектров полибутадиенов, синтезированных на системах $AlEt_2Cl$–ИБХ и $AlEt_2Cl$–ТБХ, показал идентичное положение соответствующих сигналов атомов углерода начального звена со структурой НБ III по углеродным и протонным шкалам двумерных ЯМР-спектров полимеров. Таким образом, присутствие начальных *трет*-бутильных звеньев со структурой НБ III в полибутадиене, полученном на системе $AlEt_2Cl$–ИБХ, было доказано несколькими методами ЯМР–спектроскопии.

Как показано в экспериментальной части (раздел 2.1.2) содержание *трет*-бутилхлорида в исходном изобутилхлориде составляет 0.07 мас.%. Можно предположить, что *трет*-бутильные группы в изучаемом образце полимера образовались в результате участия микропримесей ТБХ в реакции полимеризации бутадиена под действием системы $AlEt_2Cl$–ИБХ. Для этого с использованием методики, разработанной в работах [93, 97], был проведен расчет массового содержания *трет*-бутильных групп в анализируемом образце полибутадиена. Согласно расчетам, содержание начальных *трет*-бутильных групп в полибутадиене составляет 2.8 мас.%. С другой стороны, согласно расчетам, массовое содержание *трет*-бутильных групп в полимере, которые могли бы образоваться в результате участия микропримесей ТБХ, содержащихся в ИБХ, в процессе инициирования реакции катионной полимеризации бутадиена, составляет 0.035 мас.%. Следовательно, массовое содержание *трет*-бутильных групп в синтезированном полибутадиене на 1-2 порядка выше, чем содержание *трет*-бутильных групп в ТБХ, содержащемся в качестве микропримеси в исходном ИБХ. Таким образом, микропримеси ТБХ в исходном ИБХ не могут являться причиной появления расчетного

количества *трет*-бутильных звеньев (2.8 мол.%) в полибутадиене. Единственной причиной присутствия *трет*-бутильных звеньев в полибутадиене, полученном на системе $AlEt_2Cl$–ИБХ, является реакция изомеризации изобутильного катиона в *трет*-бутильный, который в дальнейшем инициирует реакцию полимеризации бутадиена. Полученные результаты впервые экспериментально подтвердили гипотезу, предложенную в работе [59], об изомеризации изобутильного катиона в *трет*-бутильный в ходе катионной полимеризации ненасыщенных соединений.

Кроме сигналов атомов углерода начальной группы со структурой НБ III на ^{13}C ЯМР-спектре полибутадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ИБХ, присутствуют значительно более слабые по интенсивности сигналы атомов углерода начального звена с 1,4-*транс*-структурой, образующегося в результате инициирования процесса полимеризации бутадиена протоном (структура НБ VI). Следует отметить, что образование начальных звеньев со структурой НБ VI в результате взаимодействия $AlEt_2Cl$ с микропримесями воды в исходных реагентах маловероятно. Известно [19, 52], что присутствие даже небольших количеств воды в системе приводит к активному инициированию реакции катионной полимеризации бутадиена и других 1,3-диенов. Однако, в контрольном эксперименте по полимеризации бутадиена под действием $AlEt_2Cl$ без добавок третичных алкилгалогенидов конверсия бутадиена за 24 часа процесса составляла всего 2.7 мас.% (табл.3.10).

Что касается концевых звеньев макромолекул полибутадиена, полученного на системе $AlEt_2Cl$–ИБХ, то важно отметить отсутствие на ^{13}C ЯМР-спектрах характеристических сигналов атомов углерода в концевых хлораллильных звеньях с 1,4-*транс*- (КБ I) и 1,2- (КБ II) структурой (рис.3.19). На ^{13}C ЯМР-спектрах (рис.3.19, 3.20) полностью отсутствуют спектральные сигналы с δ 135.1 (КБ I/2), 126.1 (КБ I/3) и 45.0 (КБ I/4), а также 37.6 (КБ II/1), 61.9 (КБ II/2), 138.5 (КБ II/3) и 116.1 (КБ II/4) м.д. Это свидетельствуют о существенных различиях в механизмах процессов полимеризации бутадиена под действием инициирующих систем $AlEt_2Cl$–ИБХ и $AlEt_2Cl$–ТБХ.

3.2 Закономерности катионной полимеризации изопрена под действием АОС в сочетании с алифатическими АГ различного строения

3.2.1 Катионная полимеризация изопрена в присутствии систем, состоящих из $AlEt_2Cl$ и третичных АГ

Влияние природы третичного АГ и соотношения АГ к $AlEt_2Cl$

В таблице 3.17 представлены результаты полимеризации изопрена в присутствии инициирующих систем, состоящих из $AlEt_2Cl$ в сочетании с алифатическими третичными АГ: *трет*-бутилхлоридом (ТБХ), *трет*-бутилбромидом (ТББ) и 2-хлор-2-метилбутаном (ХМБ).

Таблица 3.17 – Результаты полимеризации изопрена при 20 °С в зависимости от природы третичного АГ и продолжительности полимеризации[1]

АГ	Время	Выход полимера, мас. %	Конверсия изопрена, мас.%	Молекулярные характеристики			H_c, мол.%	T_c, °С	$T_р$, °С
				$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n			
–	30 мин	1.7	–	–	–	–	–	–	–
	240 мин	3.0	–	–	–	–	–	–	–
ТБХ	5 с	41.6	39.8	1.9	6.5	3.4	53	14	<20
	30 с	54.2	51.6	2.2	9.0	4.1	50	30	76
	5 мин	68.5	64.8	2.7	15.3	5.7	48	48	103
	30 мин	88.3	83.7	3.6	38.9	10.8	44	56	117
	60 мин	93.4	87.9	3.7	64.1	17.3	43	58	124
	960 мин	105.3	98.0	4.6	264.5	57.5	42	59	128
	1440 мин	107.1[2]	–	–	–	–	–	–	–
ТББ	5 с	55.5	50.1	1.1	3.2	2.9	52	8	<20
	30 с	66.8	60.6	1.2	3.8	3.2	50	24	47
	5 мин	79.6	71.0	1.5	5.1	3.4	47	46	65
	60 мин	99.1	89.6	2.1	10.1	4.8	44	56	102
	1440 мин	109.0	98.9	2.4	15.9	6.6	43	60	109
ХМБ	5 с	36.2	34.3	1.9	5.9	3.1	53	6	<20
	30 с	48.4	46.2	2.4	8.4	3.5	51	18	41
	5 мин	62.5	59.1	2.7	12.3	4.6	47	45	98
	30 мин	79.5	75.4	3.2	24.6	7.7	45	52	104
	60 мин	87.7	82.1	3.6	34.6	9.6	44	54	110
	1440 мин	105.8	98.7	4.2	248.9	59.3	42	58	119

[1]Условия полимеризации: $[C_5H_8] = 2.0$ моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [ТБХ] = [ТББ] = [ХМБ] = 0.5 моль/л, CH_2Cl_2. [2] Содержание НФ 40.8 мас.%, в остальных полимерах НФ отсутствует.

Полимеризация изопрена в среде хлористого метилена при температуре 20 °С под действием $AlEt_2Cl$ без добавок третичных АГ в реакционную массу протекает с очень низкой скоростью (табл.3.17). Выход полимера за 4 часа процесса составляет 3.0 мас.%. Это совпадает с данными работы [19] и свидетельствует о высокой степени очистки исходных реагентов, используемых в настоящей работе. Введение в реакционную массу третичных АГ активирует процесс полимеризации изопрена (табл.3.17). Независимо от природы третичных АГ полимеризация изопрена при температуре 20 °С протекает без индукционного периода с высокой скоростью и выходом полимера (табл.3.17, рис.3.21, зависимость *1*).

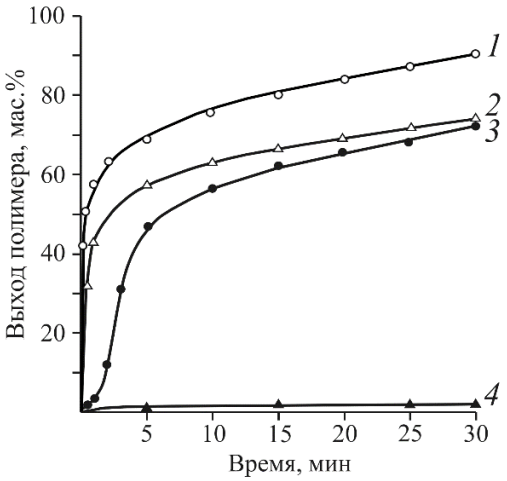


Рисунок 3.21 – Зависимость выходов полимера от времени полимеризации изопрена на инициирующих системах $AlEt_2Cl$–ТБХ (1), $AlEtCl_2$–ИПХ (*2*), $AlEt_2Cl$–ИПХ (*3*) и $AlEt_2Cl$–НБХ (*4*). Условия полимеризации: $[C_5H_8]$ = 2.0, $[AlEt_2Cl] = [AlEtCl_2] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [ТБХ] = [ИПХ] = [НБХ] = 0.5 моль/л, 20 °С, CH_2Cl_2.

В таблице 3.17 приведены значения конверсий изопрена, которые заметно ниже, чем значения выходов полимера. Например, для полиизопрена, синтезированного в присутствии системы $AlEt_2Cl$ – ТБХ, выход полимера за 960 минут процесса составляет 105.3 мас.%, при этом значение конверсии изопрена равно 98.0 мас.% (табл.3.17). Такая разница связана с присутствием в макромолекулах полиизопрена существенного количества начальных *трет*-бутильных и концевых хлораллильных звеньев. Каждое значение конверсии изопрена, приведенное в таблице 3.15, рассчитывалось по данным ^{13}C ЯМР-спектра полиизопрена с использованием специально разработанной методики,

представленной в работе [103], которая учитывает в общей массе полиизопрена содержание начальных *трет*-бутильных звеньев и хлора в концевых хлораллильных звеньях.

Как видно из данных таблицы 3.17, с увеличением продолжительности процесса полимеризации возрастает разница между значениями выхода полимера и конверсии мономера, что связано с ростом содержания начальных *трет*-бутильных и концевых хлораллильных звеньев в образующемся полимере. Аналогичные результаты, фиксирующие различия в значениях выходов полиизопрена и конверсий мономера, получены для полимеров, синтезированных на системах $AlEt_2Cl$–ТББ и $AlEt_2Cl$–ХМБ (табл.3.17). Важно отметить, что все полимеры изопрена, синтезированные на системах, содержащих третичные АГ, не содержат в своем составе НФ и полностью растворимы в алифатических, ароматических или хлорсодержащих растворителях. Единственным исключением является полиизопрен, синтезированный на системе $AlEt_2Cl$–ТБХ за 24 часа процесса, который содержал в своем составе 40.8 мас.% НФ (табл.3.17). Однако, увеличение мольного соотношения ТБХ к $AlEt_2Cl$ в реакционной массе до 250 к 1 и выше позволяет получать полностью растворимые полимеры изопрена и на данной системе (табл.3.18).

Как видно из данных таблиц 3.17 и 3.18, при увеличении соотношения ТБХ к $AlEt_2Cl$ в реакционной массе несколько возрастают выходы полимера, а значения M_n, M_w и M_w/M_n полиизопренов, полученных при одинаковых конверсиях мономера, значительно уменьшаются (табл. 3.17 и 3.18). Логично предположить, что повышение содержания ТБХ в реакционной массе увеличивает вероятность протекания побочной реакции передачи растущей цепи на *трет*-бутилхлорид в ходе процесса катионной полимеризации изопрена. Следует отметить существенно более низкий уровень значений средних молекулярных масс и полидисперсностей полиизопрена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ТББ, по сравнению с полимерами, полученными на системах с хлорсодержащими АГ (табл.3.17). Это совпадает

Таблица 3.18 – Результаты полимеризации изопрена при 20°С в зависимости от мольного соотношения ТБХ к $AlEt_2Cl$ в системе и продолжительности полимеризации[1]

ТБХ / $AlEt_2Cl$	Время	Выход полимера, мас.%	Конверсия изопрена, мас.%	Молекулярные характеристики			Hc, мол. %	Tc, °C	Tp, °C
				$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n			
250	5 с	45.7	42.5	1.8	5.0	2.8	54	7	<20
	30 с	55.5	51.5	2.1	6.5	3.1	–	–	–
	5 мин	71.8	66.7	2.5	9.1	3.6	47	42	66
	30 мин	89.9	83.5	2.8	14.3	5.1	45	57	112
	60 мин	95.7	88.8	3.3	20.6	6.2	43	58	120
	1440 мин	108.5	99.5	3.8	55.4	14.6	41	60	125
450	5 с	51.0	46.0	1.5	3.9	2.6	55	–	<20
	30 с	61.4	55.5	1.8	4.9	2.7	–	–	–
	5 мин	79.0	72.0	2.2	6.9	3.1	46	36	84
	30 мин	92.5	84.4	2.7	10.3	3.8	44	56	103
	60 мин	98.8	90.2	2.8	12.3	4.4	42	57	110
	1440 мин	110.5	99.7	3.3	21.6	6.6	41	59	116

[1]Условия полимеризации: $[C_5H_8]$ = 2.0 моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, CH_2Cl_2. НФ во всех полимерах отсутствует.

с результатами, наблюдаемыми для полимеризации бутадиена (табл.3.1). Следовательно, варьирование мольного соотношения третичного АГ к $AlEt_2Cl$ или природы алкилгалогенида (например, ТБХ или ТББ) является удобным методом регулирования молекулярных характеристик полиизопренов.

Для всех изученных процессов полимеризации изопрена с ростом конверсии мономера наблюдается уменьшение ненасыщенности полимера с уровня 53-55 мол.% до уровня 41-43 мол.% (табл.3.17 и 3.18). При уменьшении ненасыщенности полиизопрена до уровня 44-45 мол.% и ниже резко увеличиваются значения температур стеклования и размягчения полимеров (табл.3.17 и 3.18). Полученные в таких условиях полиизопрены по внешнему виду представляют собой твердые термопластичные полимеры, полностью растворимые в алифатических, ароматических и хлорсодержащих растворителях.

На рисунке 3.22 представлены зависимости деформации полимеров от температуры для полиизопренов, синтезированных на системе $AlEt_2Cl$ – ТБХ.

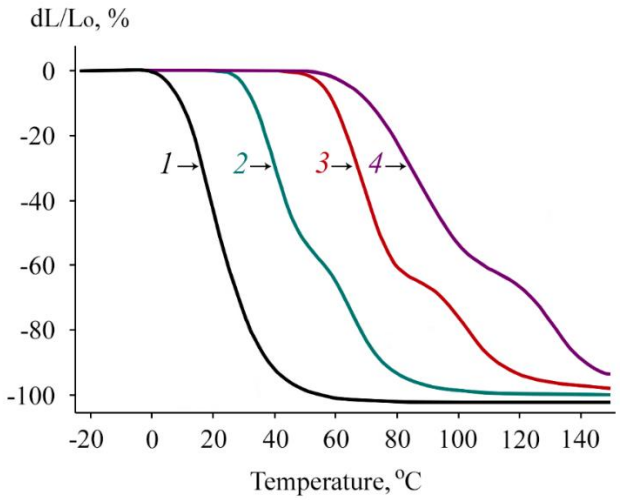


Рисунок 3.22 – Зависимости деформации полимеров от температуры для полиизопренов, синтезированных на системе $AlEt_2Cl$-ТБХ, при различной продолжительности процесса полимеризации: 1 – 5 с, 2 – 5 мин, 3 – 60 мин, 4 – 1440 мин. Условия полимеризации: 20 °С, $[C_5H_8]$ = 2.0 моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [ТБХ] = 1.25 моль/л, CH_2Cl_2. Нагрузка 2.8 г/мм^2.

С ростом продолжительности процесса полимеризации наблюдается увеличение температуры текучести образцов полимеров, что соответствует возрастанию температур стеклования и размягчения соответствующих полимеров (табл.3.18). Следует отметить, что для полимеров, синтезированных за время процесса 60 и 1440 минут, на термомеханических зависимостях наблюдается слабовыраженная область высокоэластического состояния (рис.3.22). Характер термомеханических зависимостей подтверждает, что синтезированные полимеры изопрена являются термопластами и могут перерабатываться стандартными методами.

Влияние температуры процесса полимеризации изопрена

Известно, что уменьшение температуры процесса с 20 °С до минус 78 °С приводит к значительному росту скорости катионной полимеризации 1,3-диенов в присутствии системы $TiCl_4$–ТБХ [93, 94]. Однако, как видно из данных таблицы 3.19, для катионной полимеризации изопрена на системе $AlEt_2Cl$–ТБХ наблюдается обратная зависимость, то есть выходы полимера за одинаковое время процесса уменьшаются при снижении температуры с 20 °С до минус 78 °С.

Таблица 3.19 – Результаты полимеризации изопрена при минус 78 °С в зависимости от природы АГ, мольного соотношения АГ к $AlEt_2Cl$ и продолжительности полимеризации[1]

Система	АГ / $AlEt_2Cl$	Время	Выход полимера, мас.%	Конверсия изопрена, мас.%	Молекулярные характеристики			H_c, мол.%
					$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n	
$AlEt_2Cl$ – ТБХ	100	15 с	7.8	–	1.8	4.7	2.6	–
		30 с	15.0	–	2.1	5.7	2.7	–
		2 мин	38.0	36.6	3.3	12.1	3.7	80
		5 мин	46.3	44.0	3.5	17.1	4.9	78
		15 мин	57.1	54.0	4.5	75.4	16.8	72
		30 мин	66.4[2]	–	–	–	–	–
	450	30 с	7.6	–	1.7	3.8	2.2	–
		2 мин	21.2	19.5	2.0	5.0	2.5	82
		5 мин	35.6	32.9	2.7	7.0	2.6	79
		15 мин	55.7	51.2	3.3	11.5	3.5	75
		30 мин	61.8	57.0	3.4	14.2	4.2	73
		60 мин	67.6	62.4	3.9	20.5	5.3	71
$AlEt_2Cl$ – ТББ	100	1 мин	5.2	–	–	–	–	–
		5 мин	16.6	–	1.7	4.5	2.7	–
		30 мин	57.9	51.2	3.3	13.6	4.1	76
		60 мин	68.0	60.7	3.5	17.3	4.9	75

[1]Условия полимеризации: $[C_5H_8]$ = 2.0 моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, CH_2Cl_2. [2]Содержание НФ 28.2 мас.%.

Так, выход полиизопрена за 30 минут процесса при температуре 20 °С составляет 88.3 мас.%, в то время как при температуре минус 78 °С – только 66.4 мас.% (табл. 3.17 и 3.19). Аналогичное уменьшение выходов полимера при понижении температуры процесса с 20 °С до минус 78 °С наблюдается и в случаях полимеризации изопрена на инициирующих системах $AlEt_2Cl$–ТББ и $AlEt_2Cl$–ХМБ (табл. 3.17, 3.19 и 3.20). Кроме того, во всех случаях при температуре минус 78 °С обнаружен индукционный период процесса полимеризации, продолжительность которого составляла от 1 до 2 минут (табл. 3.19 и 3.20). В таблице 3.20 также приведены расчетные значения содержания начальных и концевых звеньев в полиизопренах, синтезированных при температуре минус 78 °С на системе $AlEt_2Cl$–ХМБ, которые будут обсуждаться далее в разделе 3.4.

Что касается молекулярных характеристик полиизопрена, то прежде всего следует отметить более высокий уровень значений средних молекулярных масс и полидисперсностей полимеров, синтезированных при

Таблица 3.20 – Результаты полимеризации изопрена при минус 78 °С на системе $AlEt_2Cl$–ХМБ в зависимости от продолжительности процесса[1]

Время, мин	Выход полимера, мас.%	Конверсия изопрена, мас.%	Молекулярные характеристики			H_c, мол.%	[3]НИ I, мол.%	[4]ΣКИ, мол.%
			$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n			
2.0	15.8	–	2.2	6.6	3.0	–	–	–
5.0	39.6	36.9	3.7	12.6	3.4	78	5.8	4.1
10.0	44.6	41.4	5.1	35.6	7.0	76	5.9	4.1
30.0	56.1	52.4	5.4	92.2	17.1	73	6.0	4.2
60.0	64.1[2]	–	–	–	–	–	–	–

[1]Условия полимеризации: $[C_5H_8]$ = 2.0 моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [ХМБ] = $5.0 \cdot 10^{-1}$ моль/л, CH_2Cl_2. [2]Содержание НФ 26.2 мас.%, [3]Содержание начальных диметипропановых звеньев со структурой НИ I (см. далее табл.3.25) в полиизопрене. [4]Суммарное содержание в полиизопрене концевых хлораллильных звеньев со структурами КИ I, КИ II и КИ III (см. далее табл.3.27).

пониженной температуре. Так, значения M_n и M_w полиизопрена, полученного на системе $AlEt_2Cl$–ТБХ при температуре минус 78 °С с выходом 57.1 мас.%, составляют соответственно $4.5 \cdot 10^3$ и $75.4 \cdot 10^3$ г/моль (табл.3.19), в то время как значения M_n и M_w полиизопрена, синтезированного при температуре 20 °С с выходом 54.2 мас.%, составляют соответственно $2.2 \cdot 10^3$ и $9.0 \cdot 10^3$ г/моль (табл.3.17). Следует отметить более высокую вероятность образования НФ в полиизопрене при температуре процесса минус 78 °С. Так, при мольном соотношении ТБХ к $AlEt_2Cl$, равном 100 к 1, при температуре 20 °С НФ в полимере образуется только при продолжительности процесса 24 часа (табл.3.17), в то время как при температуре процесса минус 78 °С образование НФ зафиксировано через 30 минут процесса (табл.3.19).

Важно отметить, что во всех случаях полимеры изопрена, синтезированные при температуре процесса минус 78 °С по внешнему виду представляют собой прозрачные вязкие жидкости светло-желтого цвета с температурами стеклования ниже 0 °С. Такое изменение физико-химических характеристик полиизопрена объясняется более высоким уровнем ненасыщенности полимеров, который находится в интервале от 71 до 82 мол.% (табл.3.19), что значительно выше ненасыщенности полиизопренов, полученных при температуре 20 °С в схожих условиях (табл.3.17).

Таким образом, проведение процесса полимеризации изопрена при пониженных температурах приводит к уменьшению выходов полиизопрена, увеличению вероятности образования НФ в составе полимера и не обеспечивает условия для синтеза твердых термопластичных полимеров изопрена.

3.2.2 Катионная полимеризация изопрена в присутствии систем $AlEt_3$–ТБХ и $AlEtCl_2$–ТБХ

Закономерности катионной полимеризации изопрена под действием инициирующей системы $AlEt_3$–ТБХ при температуре 20 ºС имеют схожий характер с аналогичными для системы $AlEt_2Cl$–ТБХ [113] (табл.3.21). Установлено, что процесс полимеризация изопрена под действием $AlEt_3$ без добавок ТБХ в реакционную массу за исследованное время (24 час) практически не протекает (табл.3.21).

Таблица 3.21 – Результаты полимеризации изопрена при 20 ºС в зависимости от мольного соотношения ТБХ к $AlEt_3$ в системе и продолжительности полимеризации[1]

ТБХ / $AlEt_3$	Время, мин	Выход полимера, мас.%	Молекулярные характеристики			T_p, °C
			$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w / M_n	
0	1440	0.8	–	–	–	–
100	0.5	55.5	2.3	9.1	4.0	–
	5	67.8	2.8	16.7	6.0	106
	15	84.3	3.3	30.7	9.3	111
	60	95.4	3.5	74.9	21.4	124
	1440	106.6[2]	–	–	–	–
250	0.5	57.3	2.0	6.0	3.0	–
	5	77.8	2.4	8.6	3.6	81
	15	89.4	2.8	13.2	4.7	95
	60	97.7	3.3	22.4	6.8	118
	1440	104.9	3.7	55.8	15.1	122

[1]Условия полимеризации: $[C_5H_8]$ = 2.0 моль/л, $[AlEt_3] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, CH_2Cl_2. [2]Содержание НФ 32.5 мас.%, в остальных полимерах НФ отсутствует.

При введении ТБХ в реакционную массу полимеризация изопрена протекает без индукционного периода с высокой скоростью и выходом полимера.

Наблюдаемые закономерности изменения молекулярных характеристик с ростом выхода полимера практически совпадают с аналогичными для системы $AlEt_2Cl$–ТБХ (табл.3.21, 3.17 и 3.18).

Катионная полимеризация изопрена под действием $AlEtCl_2$ протекает с невысокой скоростью и без добавок ТБХ в реакционную массу. При достижении 63 мас.% уровня выхода полимера в составе полиизопрена наблюдается образование НФ (табл.3.22).

Таблица 3.22 – Результаты полимеризации изопрена при 20 ºС в зависимости от мольного соотношения ТБХ к $AlEtCl_2$ в системе и продолжительности полимеризации[1]

ТБХ / $AlEtCl_2$	Время, мин	Выход полимера, мас.%	Молекулярные характеристики			T_p, °C
			$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w / M_n	
0	1	20.3	5.5	16.8	3.1	–
	5	33.5	6.5	43.4	6.7	49
	15	50.4	7.1	504.6	71.1	116
	30	63.1[2]	–	–	–	–
250	0.5	65.1	2.5	7.3	2.9	–
	5	74.5	2.7	9.1	3.4	76
	15	88.3	2.8	10.7	3.8	98
	60	96.0	3.3	15.2	4.6	112
	1440	102.4	3.5	45.6	13.0	117

[1]Условия полимеризации: $[C_5H_8]$ = 2.0 моль/л, $[AlEtCl_2] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, CH_2Cl_2. [2]Содержание НФ 70.4 мас.%, в остальных полимерах НФ отсутствует.

Введение ТБХ в систему позволяет значительно увеличить скорость полимеризации изопрена и выход полимера, а также синтезировать с высоким выходом полностью растворимый полиизопрен. При выходах полимера более 50 мас.% синтезированные полиизопрены представляют собой твердые термопластичные полимеры с высокой температурой размягчения (табл.3.21 и 3.22).

3.2.3 Катионная полимеризация изопрена в присутствии систем, состоящих из $AlEt_2Cl$ и вторичных или первичных АГ

Результаты экспериментов по изучению процессов катионной

полимеризации изопрена под действием систем $AlEt_2Cl$–*н*-бутилхлорид (НБХ) и $AlEt_2Cl$–изопропилхлорид (ИПХ) представлены в таблице 3.23.

Таблица 3.23 – Результаты катионной полимеризации изопрена при 20°С на системах $AlEt_2Cl$–НБХ и $AlEt_2Cl$–ИПХ в зависимости от природы АГ, мольного соотношения АГ к $AlEt_2Cl$ и продолжительности полимеризации [1]

АГ	$\frac{\text{ИПХ}}{AlEt_2Cl}$	Время, мин	Выход полимера, мас.%	НФ, мас.%	Молекулярные характеристики			H_c, мол. %	T_c, °С
					$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n		
НБХ	100	240	2.2	0	–	–	–	–	–
	500	240	2.5	0	–	–	–	–	–
ИПХ	100	2	12.5	0	3.9	11.3	2.9	52	12
		5	47.3	0	4.3	58.6	13.6	45	52
		10	56.3	0	4.5	158.1	35.1	44	55
		15	62.6	0	4.6	500.7	108.8	41	58
		30	74.8	29.2	–	–	–	–	–
	250	0.5	2.1	0	–	–	–	–	–
		1.0	4.2	0	–	–	–	–	–
		2.0	10.3	0	3.6	9.9	2.8	52	–
		5.0	45.2	0	4.2	23.1	5.5	47	44
		10.0	56.0	0	4.5	142.3	31.6	43	57
		30.0	67.3	0	5.5	760.5	138.3	40	59
		40.0	73.8	28.5	–	–	–	–	–
	500	2	7.1	–	–	–	–	–	–
		5	21.5	0	3.9	12.3	3.2	51	29
		15	42.4	0	4.4	33.7	7.7	46	50
		20	55.4	0	4.7	152.3	32.4	44	56
		30	67.4	0	5.1	520.6	102.1	41	59
		40	73.3	27.3	–	–	–	–	–

[1] Условия полимеризации: $[C_5H_8] = 2.0$ моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, CH_2Cl_2.

Как видно из данных таблицы 3.23 и рисунка 3.21 (зависимость *4*) введение *н*-бутилхлорида в реакционную массу, содержащую изопрен, хлористый метилен и $AlEt_2Cl$, не привело к увеличению выходов полиизопрена независимо от мольного соотношения НБХ к $AlEt_2Cl$. Напротив, добавление изопропилхлорида, ожидаемо привело к активации процесса полимеризации изопрена. Выход полимера за 15 минут процесса при оптимальном мольном соотношении ИПХ к $AlEt_2Cl$, равном 100 к 1, составляет 62.6 мас.% (табл.3.23). Характерной чертой реакции катионной полимеризации изопрена под действием системы $AlEt_2Cl$–ИПХ при 20 °С является индукционный период процесса, продолжительность которого составляет от 2

до 3 минут (табл.3.23, рис.3.21, зависимость *3*). После окончания индукционного периода полимеризация изопрена на системе $AlEt_2Cl$–ИПХ протекает с высокой скоростью приблизительно до 50-60% уровня выхода полимера, а затем скорость процесса значительно уменьшается (табл.3.23, рис.3.21, зависимость *3*). При замене $AlEt_2Cl$ на $AlEtCl_2$ в системе с участием ИПХ индукционный период в процессе полимеризации изопрена при 20 °С не обнаружен (рис.3.21, зависимость *2*), что совпадает с результатами, полученными при полимеризации бутадиена на системе $AlEtCl_2$–ИПХ (рис.3.5, зависимость *1*).

Независимо от соотношения ИПХ к $AlEt_2Cl$ значения M_n, M_w и M_w/M_n полиизопрена с ростом выхода полимера увеличиваются (табл. 3.23). Наблюдаемое при этом значительное возрастание значений M_w и M_w/M_n полимеров связано с увеличением доли высокомолекулярной фракции в составе образующихся полимеров (рис.3.23).

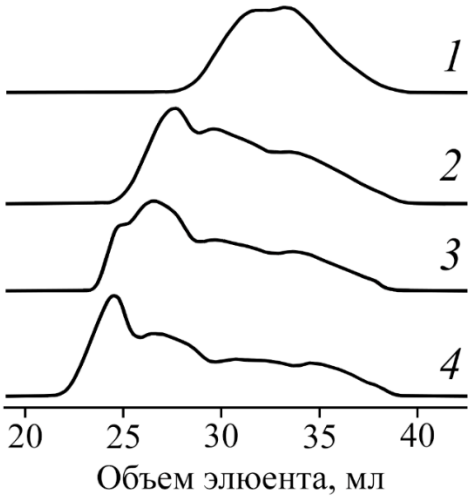


Рисунок 3.23 – Хроматограммы полиизопренов, синтезированных при выходе полимера 12.5 (*1*), 47.3 (*2*), 56.3 (*3*) и 62.6 (*4*) мас.%. Условия полимеризации: ИПХ/$AlEt_2Cl$ = 100, остальное см. в таблице 3.23.

Одновременно с увеличением продолжительности процесса полимеризации ненасыщенность полиизопренов уменьшается с уровня 51-52 до уровня 40-41 мол.% (табл.3.23). При уменьшении ненасыщенности полиизопренов до уровня 44-46 мол.% и ниже резко возрастают значения температур стеклования

полимеров. Синтезированные в таких условиях полиизопрены по внешнему виду представляют собой твердые термопластичные полимеры.

Другой характерной чертой процесса катионной полимеризации изопрена на системе $AlEt_2Cl$–ИПХ при температуре 20 °С является формирование НФ в составе образующегося полимера при достижении 70-75% уровня выходов полимера (табл.3.23). Это в значительной мере отличает полимеризацию изопрена от процесса полимеризации бутадиена в схожих условиях, в котором образование НФ в полибутадиене не наблюдается даже при глубоких степенях превращения мономера (табл.3.6). При уменьшении температуры процесса до минус 30 °С скорость полимеризации изопрена на системе $AlEt_2Cl$–ИПХ резко уменьшается, а при температуре минус 78°С полимеризация изопрена за исследованное время (24 часа) не наблюдается (табл.3.24).

Таблица 3.24 – Результаты катионной полимеризации изопрена на системе $AlEt_2Cl$–ИПХ при температурах процесса минус 30 °С и минус 78 °С[1]

Температура, °С	Время, мин	Выход полимера, мас.%	Содержание НФ, %	Молекулярные характеристики		
				$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
-30	5	2.8	0	–	–	–
	15	4.4	0	–	–	–
	20	7.0	0	–	–	–
	30	11.7	0	4.5	13.1	2.9
	60	16.8	0	4.9	18.8	3.8
-78	60	1.2	0	–	–	–
	1440	2.3	0	–	–	–

[1]Условия полимеризации: $[C_5H_8]$ = 2.0 моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [ИПХ] = 2.5 моль/л, CH_2Cl_2.

3.2.4 Строение полимерной цепи полиизопренов, синтезированных под действием инициирующих систем АОС – АГ

Система $AlEt_2Cl$–2-хлор-2-метилбутан

На рисунке 3.24 представлены алифатическая и олефиновая области ^{13}C ЯМР-спектра полиизопрена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ХМБ.

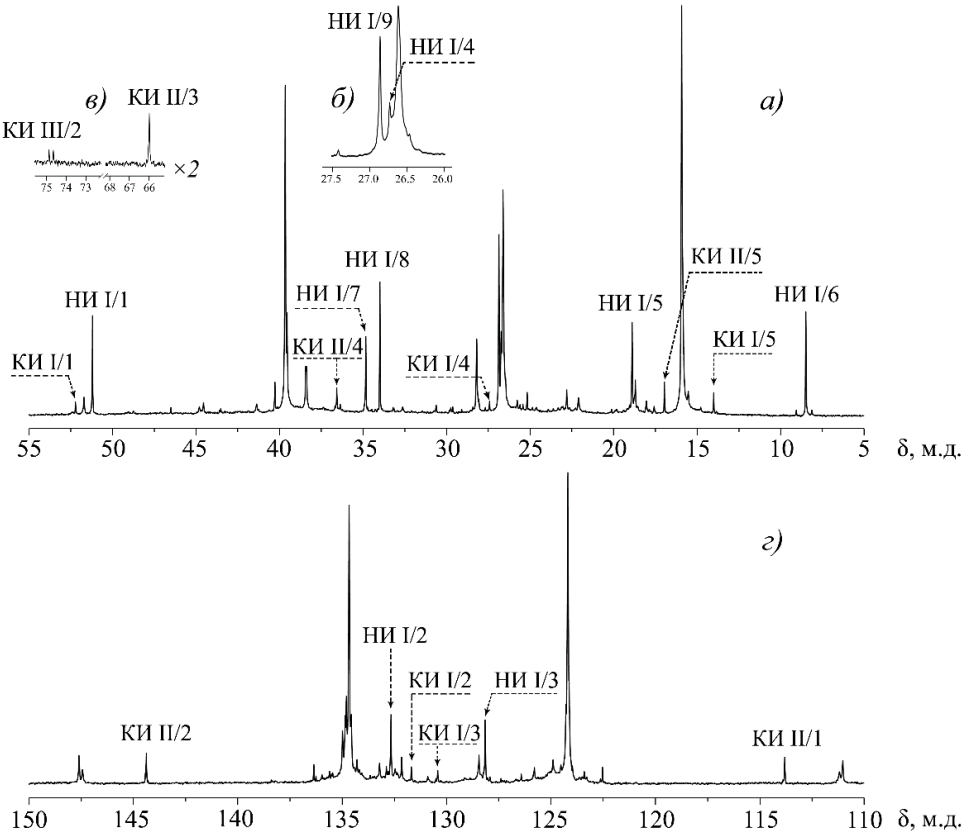


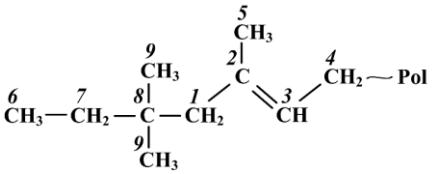
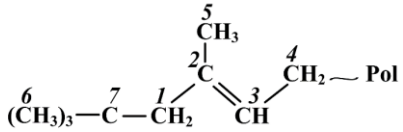
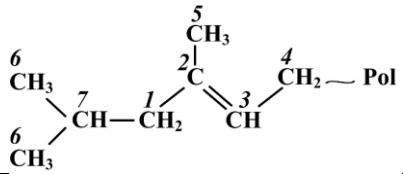
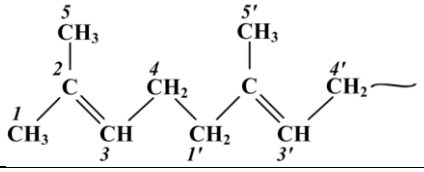
Рисунок 3.24 – Алифатическая (*а, б* и *в*) и олефиновая (*г*) области ^{13}C ЯМР-спектра полиизопрена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ХМБ. Условия синтеза: температура минус 78 °С; $[C_5H_8]$ = 2.0 моль/л; $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; [ХМБ] = 0.5 моль/л; время реакции 10 мин. Выход полимера 41.4 мас.%. На рисунке 3.24*а*, *б*, *в* и *г* обозначены сигналы атомов углерода в начальных и концевых звеньях полимера.

Положение сигналов атомов углерода в структурных звеньях основной полимерной цепи полиизопренов, синтезированных методом катионной полимеризации, описано в разделе 1.2.4.2. Как видно из рисунка 3.24, доминирующей структурой ненасыщенной части полимерной цепи полиизопрена являются 1,4-*транс*-звенья с регулярным присоединением звеньев мономера по типу «голова-хвост» (табл.1.13, структура I, сигналы атомов углерода с δ 15.9, 26.6, 39.7, 124.2 и 134.7 м.д.) [99]. Кроме того, в структуре полиизопрена присутствуют сигналы атомов углерода 1,4-*транс*-звеньев с инверсным присоединением по типу «хвост-хвост» (δ 28.2 м.д.) и «голова-голова (δ 38.4 м.д.), а также слабые по интенсивности сигналы атомов углерода 1,2- (δ 22.1, 40.3, 51.7, 111.0 и 147.6 м.д.) и 3,4-звеньев (δ 18.8, 32.6, 44.8, 111.2 и 147.5 м.д.) (табл.1.13, структуры II – V, соответственно).

Количественный расчет содержания структурных звеньев в основной полимерной цепи полиизопрена показал следующие значения: суммарное содержание 1,4-*транс*-звеньев – 93 мол.%, 1,2-звенья – 3 мол.% и 3,4-звеньев – 4 мол.%. В структуре полиизопрена полностью отсутствуют характеристические сигналы атомов углерода 1,4-*цис*-звеньев и шестичленных циклических структур (рис.1.9).

В таблице 3.25 представлено строение начального звена макромолекул полиизопрена (структура НИ I), синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ХМБ.

Таблица 3.25 – Строение начальных звеньев в макромолекулах полиизопренов, синтезированных под действием инициирующих систем АОС – АГ. Номера атомов углерода в структурах обозначены арабскими цифрами

Обозначение начального звена	Структурная формула начального звена	Инициирующие системы, на которых синтезирован полиизопрен
НИ I		$AlEt_2Cl$–2-метил-2-хлорбутан
НИ II		$AlEt_2Cl$ – *трет*-бутилхлорид $AlEt_3$ – *трет*-бутилхлорид $AlEtCl_2$ – *трет*-бутилхлорид $AlEt_2Cl$ – *трет*-бутилбромид
НИ III		$AlEt_2Cl$ – изопропилхлорид
НИ IV		$AlEt_2Cl$ – изопропилхлорид

Начальное звено со структурой НИ I представляет собой диметилпропановый фрагмент инициатора (2-хлор-2-метилбутана), связанный с 1,4-*транс*-звеном полиизопрена. Как видно из данных таблицы 3.26 наблюдается хорошая корреляция между расчетными и наблюдаемыми на ^{13}C ЯМР-спектре (рис.3.24) значениями химических сдвигов сигналов атомов углерода

Таблица 3.26 – Расчетные и экспериментальные значения химических сдвигов спектральных сигналов атомов углерода и водорода в начальном звене полиизопрена со структурой НИ I

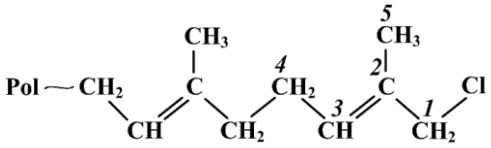
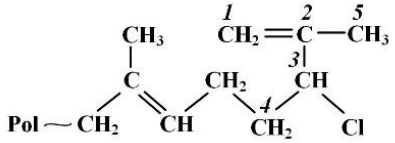
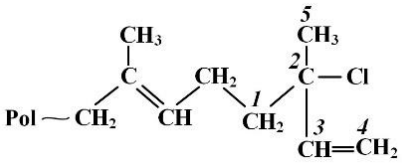
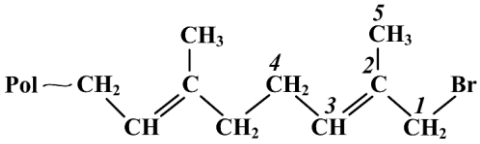
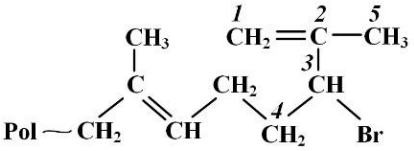
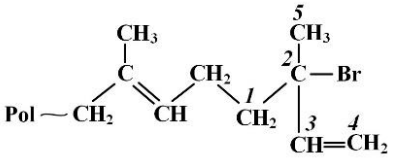
Номера атомов углерода	Тип атома углерода	Обозначение сигнала	Химический сдвиг, м.д.		
			^{13}C ЯМР		^{1}H ЯМР эксперимент
			расчет	эксперимент	
1	CH_2	НИ I/1	52.8	51.2	1.92
2	C	НИ I/2	133.5	132.7	–
3	CH	НИ I/3	127.6	128.2	5.11
4	CH_2	НИ I/4	26.8	26.7	2.04
5	CH_3	НИ I/5	18.3	18.9	1.65
6	CH_3	НИ I/6	8.2	8.5	0.87-0.89
7	CH_2	НИ I/7	35.0	34.8.	1.26
8	C	НИ I/8	33.0	34.0	–
9	CH_3	НИ I/9	27.5	26.9	0.86-0.88

структуры НИ I.

Согласно данным DEPT-135° ^{13}C ЯМР спектра (рис.П2.9*а*) сигналы с δ 8.5 (НИ I/6), 17.0 (НИ I/5), 26.9 (НИ I/9), 128.2 (НИ I/3) м.д. имеют положительный инкремент и принадлежат метильным или метиновым атомам углерода, в то время как сигналы с δ 26.7 (НИ I/4), 34.8 (НИ I/7) и 51.2 (НИ I/1) м.д. характеризуются отрицательным инкрементом и принадлежат метиленовым атомам углерода. Сигналы с δ 34.0 (НИ I/8) и 132.7 (НИ I/2) м.д. на DEPT-135° ^{13}C ЯМР-спектре (рис.П2.9*а*) отсутствуют, следовательно, принадлежат четвертичным атомам углерода. Это свидетельствует о корректной идентификации строения начального звена полиизопрена со структурой НИ I. Дополнительным подтверждением строения начального звена со структурой НИ I являются данные ^{1}H, ^{13}C HSQC (рис.П2.10) и ^{1}H, ^{13}C HMBC 2D ЯМР-спектров (рис.П2.11).

Что касается строения концевых звеньев макромолекул полиизопрена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ХМБ, то на ЯМР-спектрах полимера обнаружены сигналы двух типов концевых хлораллильных звеньев с 4,1-*транс* (КИ I) и 4,3-структурой (КИ II) (табл.3.27). Установлено, что положение сигналов атомов углерода на ^{13}C ЯМР-спектре в структурах КИ I и КИ II

Таблица 3.27 – Строение концевых хлораллильных или бромаллильных звеньев в макромолекулах полиизопренов, синтезированных под действием инициирующих систем АОС – АГ. Номера атомов углерода в структурах обозначены арабскими цифрами

Обозначение концевого звена	Структурная формула концевого звена	Инициирующие системы, на которых синтезирован полиизопрен
КИ I		$AlEt_2Cl$–2-метил-2-хлорбутан $AlEt_2Cl$ – *трет*-бутилхлорид $AlEt_3$ – *трет*-бутилхлорид $AlEtCl_2$ – *трет*-бутилхлорид
КИ II		
КИ III		
КИ IV		$AlEt_2Cl$ – *трет*-бутилбромид
КИ V		
КИ VI		

совпадает с положением сигналов атомов углерода на ЯМР-спектре полиизопрена, синтезированного на инициирующей системе $TiCl_4$–ТБХ (табл.1.14). Так, на ^{13}C ЯМР-спектре полиизопрена (рис.3.24) присутствуют сигналы с δ 52.3 (КИ I/1), 131.7 (КИ I/2), 130.5 (КИ I/3), 27.4 (КИ I/4) и 14.0 (КИ I/5) м.д., относящиеся к атомам углерода структуры КИ I, а сигналы с δ 113.8 (КИ II/1), 144.4 (КИ II/2), 66.1 (КИ II/3), 36.3 (КИ II/4) и 17.0 (КИ II/5)

м.д., принадлежащие атомам углерода звена со структурой КИ II. Кроме того, на ^{13}C ЯМР-спектре присутствуют сигналы в области 74-75 м.д. (рис.3.24*в*), которые предположительно можно отнести к атомам углерода концевого хлораллильных звена с 1,2-структурой (структура КИ III, табл.3.27). Расчетные значения положения сигнала атома углерода КИ III/2 на ^{13}C ЯМР- спектре составляет δ 73.8 м.д., что хорошо согласуется с экспериментально найденными значениями химических сдвигов двух спектральных сигналов с δ 74.6 и 74.9 м.д. на ^{13}C ЯМР-спектре полимера (рис.3.24*в*). Дополнительным доказательством является отсутствие на DEPT-135° ^{13}C ЯМР-спектре полиизопрена вышеуказанных сигналов, что говорит об их принадлежности к четвертичным атомам углерода (рис. П2.9*в*). Следует отметить значительно более низкую интенсивность сигналов с δ 74.6 и 74.9 м.д. по сравнению с интенсивностью сигналов атомов углерода концевых хлораллильных звеньев со структурами КИ I и КИ II (рис.3.24*а* и 3.24*в*). Видимо поэтому, на ^{13}C ЯМР-спектре полиизопрена не удалось однозначно идентифицировать сигналы остальных атомов углерода структуры КИ III.

Система $AlEt_2Cl$–трет-бутилбромид

На рисунке 3.25 представлены алифатическая и олефиновая области ^{13}C ЯМР спектра полиизопрена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ТББ.

Сравнительный анализ ^{13}C ЯМР-спектров, представленных на рисунках 3.25 и 3.24, свидетельствует об одинаковом строении структурных звеньев в ненасыщенной части основной полимерной цепи полиизопренов, синтезированных на системах $AlEt_2Cl$–ХМБ и $AlEt_2Cl$–ТББ.

Установлено, что начальные звенья полимерной цепи представляют собой *трет*-бутильные фрагменты инициатора (*трет*-бутилбромида), связанные с 1,4-*транс*-звеном полиизопрена (структура НИ II, табл.3.25). Положение сигналов атомов углерода в структуре НИ II на ^{13}C ЯМР-спектре совпадает с положением спектральных сигналов в начальном звене полиизопрена, полученного на системе $TiCl_4$–ТБХ (табл.1.14). Действительно,

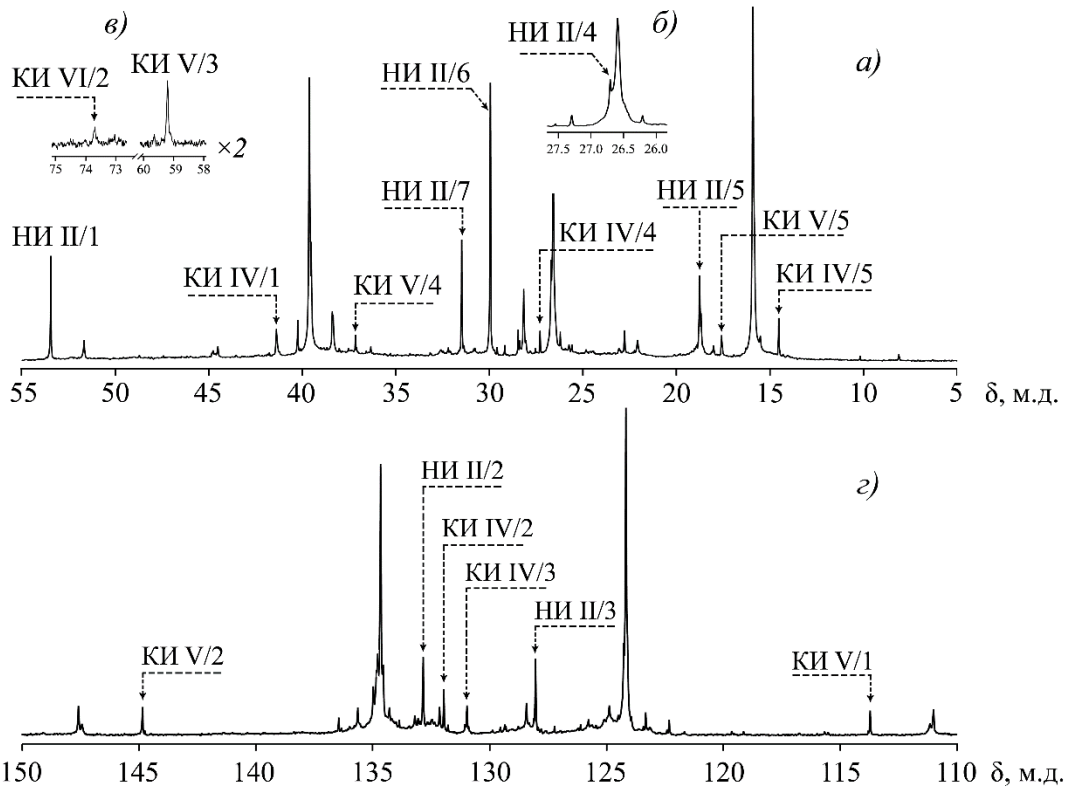


Рисунок 3.25 – Алифатическая (*а, б, в*) и олефиновая (*г*) области ^{13}C ЯМР-спектра полиизопрена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ТББ. Условия синтеза: температура минус 78 °С; $[C_5H_8]$ = 2.0 моль/л; $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; мольное соотношение ТББ к $AlEt_2Cl$ равно 100 к 1. Выход полимера 60.7 мас.%. На рисунке 3.25*а*, *б*, *в* и *г* обозначены сигналы атомов углерода в начальных и концевых звеньях полимера.

на ^{13}C ЯМР-спектре полиизопрена (рис.3.25) обнаружены интенсивные сигналы с δ 53.5 (НИ II/1), 132.9 (НИ II/2), 128.1 НИ II/3), 26.7 (НИ II/4), 18.8 (НИ II/5), 30.0 (НИ II/6) и 31.5 (НИ II/7) м.д. Таким образом, данные ^{13}C ЯМР-спектров подтверждают, что инициирование процесса полимеризации изопрена на системе $AlEt_2Cl$–ТББ осуществляется *трет*-бутильными катионами.

По аналогии с концевыми хлораллильными звеньями логично предположить, что концевые звенья макромолекул полиизопрена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ТББ представляют собой бромаллильные звенья со структурами КИ IV, КИ V и КИ VI (табл.3.28). Как видно из данных таблицы 3.28 наблюдается хорошая корреляция между расчетными и экспериментально найденными сигналами атомов углерода в концевых бромаллильных звеньях. Согласно данным DEPT-135° ^{13}C ЯМР-

Таблица 3.28 – Расчетные и экспериментально найденные химические сдвиги сигналов атомов углерода и водорода в концевых бромаллильных звеньях со структурой КИ IV и КИ V

Структура концевого звена	Номер атома углерода	Тип атома углерода	Обозначение сигнала	Химический сдвиг, м.д.		
				^{13}C ЯМР		^{1}H ЯМР
				расчет	эксперимент	
КИ IV	1	CH_2	КИ IV/1	41.7	41.5	3.98
	2	C	КИ IV/2	134.3	132.0	–
	3	CH	КИ IV/3	128.8	131.0	5.63
	4	CH_2	КИ IV/4	27.3	27.3	2.08
	5	CH_3	КИ IV/5	14.9	14.5	1.78
КИ V	1	CH_2	КИ V/1	114.6	113.7	4.90, 5.08
	2	C	КИ V/2	146.1	144.9	–
	3	CH	КИ V/3	57.9	59.2	4.56
	4	CH_2	КИ V/4	37.0	37.2	1.94, 2.06
	5	CH_3	КИ V/5	18.3	17.6	1.89

спектра (рис.П2.12*а*) сигналы с δ 14.5 м.д. (КИ IV/5), 131.0 м.д. (КИ IV/3), 17.6 м.д. (КИ V/5), 59.2 (КИ V/3) имеют положительный инкремент и относятся к метильным или метиновым атомам углерода, а сигналы с δ 41.6 м.д. (КИ IV/1), 27.3 м.д. (КИ IV/4), 113.7 м.д. (КИ V/1) и 37.2 м.д. (КИ V/4) имеют отрицательный инкремент и относятся к метиленовым атомам углерода. Сигналы с δ 132.0 м.д. (КИ IV/2) и 144.9 м.д. (КИ V/2) на DEPT-135° ^{13}C ЯМР-спектре (рис.П2.12*в*) отсутствуют, что говорит об их принадлежности четвертичным атомам углерода.

Что касается концевых бромаллильных звеньев со структурой КИ VI, то на спектрах полиизопрена обнаружен только один слабый по интенсивности сигнал в области δ 73.7 м.д. (рис.3.25), принадлежащий атому углерода КИ VI/2, являющийся сигналом четвертичного атома углерода (рис.П2.12*б*). Положение данного сигнала хорошо совпадает с расчетным значением (δ 72.8 м.д.). Остальные сигналы атомов углерода структуры КИ VI однозначно идентифицировать не удалось вследствие их низкой интенсивности.

Системы $AlEt_2Cl$–ТБХ, $AlEt_3$–ТБХ, $AlEtCl_2$–ТБХ

^{13}C ЯМР-спектр полиизопрена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ТБХ представлен на рисунке 3.26.

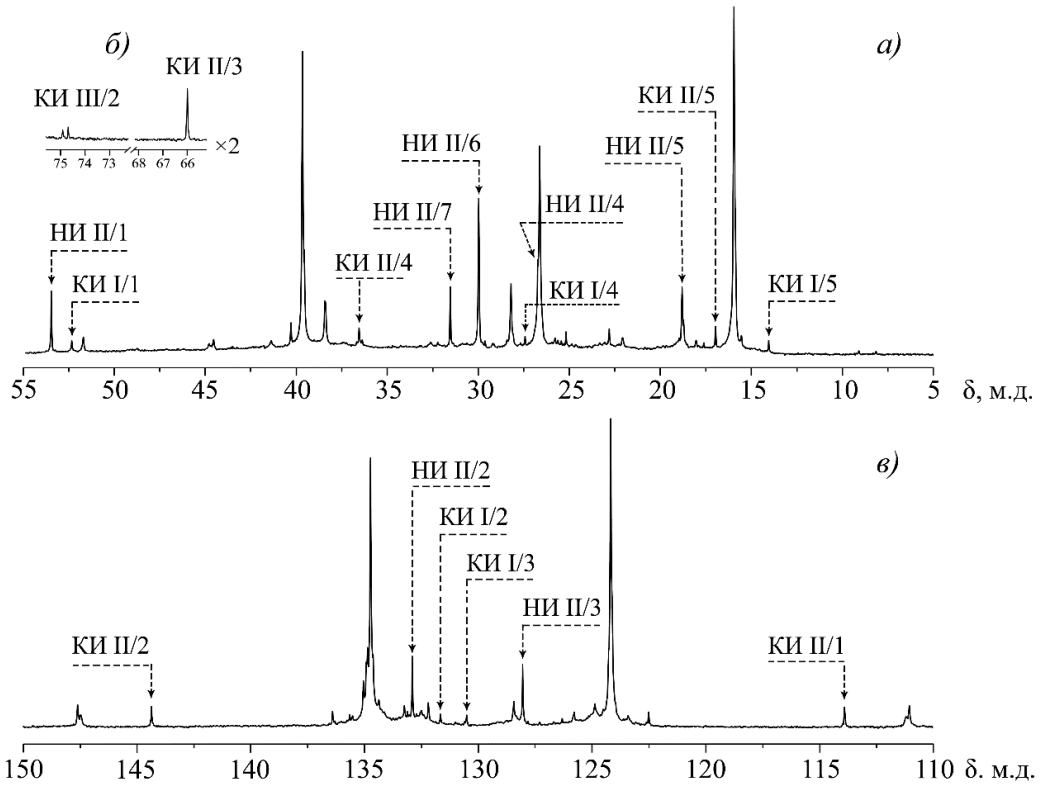


Рисунок 3.26 – Алифатическая (*а, б*) и олефиновая (*в*) области ^{13}C ЯМР-спектра полиизопрена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ТБХ. Условия синтеза полимера: температура минус 78 °С; $[C_5H_8]$ = 2.0 моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [ТБХ] = 0.5 моль/л; время реакции15 мин. Выход полимера 54.0 мас.%. На рисунках 3.26*а*, *б*, *в* обозначены сигналы атомов углерода в начальных и концевых звеньях полимера.

Ненасыщенная часть основной полимерной цепи полиизопрена, полученного на системе $AlEt_2Cl$–ТБХ, характеризуется одинаковым строением с полиизопреном, синтезированным на системе $AlEt_2Cl$–ХМБ (рис.3.26 и 3.24). Начальные звенья полимерной цепи представляют собой *трет*-бутильные фрагменты инициатора (*трет*-бутилхлорида), связанные с 1,4-*транс*-звеном полиизопрена (структура НИ II, табл.3.25). Концевые звенья макромолекул полиизопрена представляют собой хлораллильные звенья со структурами КИ I, КИ II и КИ III (табл.3.27). Установлено, что строение полиизопренов, синтезированных под действием систем $AlEt_3$–ТБХ и $AlEtCl_2$–ТБХ, практически совпадает со структурой полиизопрена, полученного на системе $AlEt_2Cl$–ТБХ.

Система $AlEt_2Cl$–изопропилхлорид

На рисунке 3.27 представлены алифатическая и олефиновая области ^{13}C

ЯМР-спектра полиизопрена, синтезированного под действием системы $AlEt_2Cl$ – ИПХ.

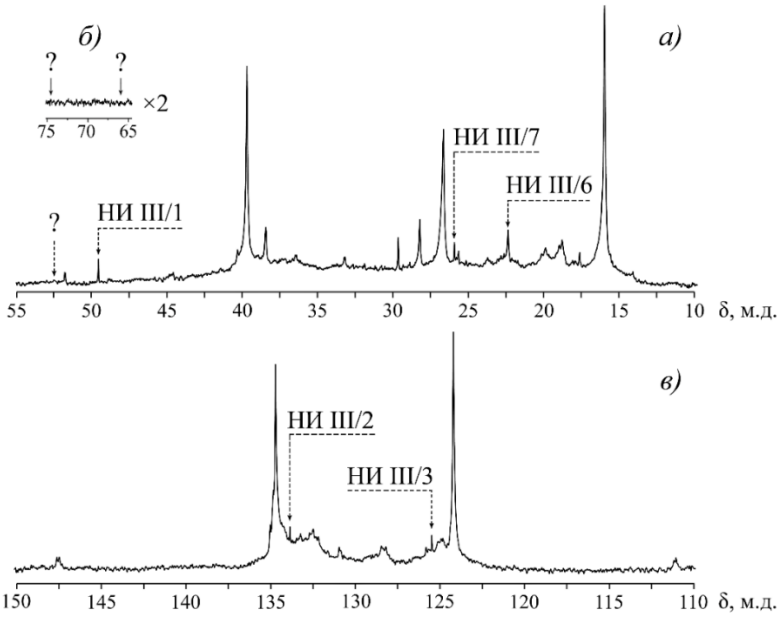


Рисунок 3.27 – Алифатическая (*а, б*) и олефиновая (*в*) области ^{13}C ЯМР-спектра полиизопрена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ИПХ. Условия синтеза: температура 20 °С; $[C_5H_8]$ = 2.0 моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [ИПХ] = 2.5 моль/л; время реакции 20 мин. Выход полимера 55.4 мас.%. На рисунках 3.27*а*, *б* и *в* обозначены сигналы атомов углерода в начальных звеньях полимера.

Ненасыщенная часть основной полимерной цепи данного полиизопрена характеризуется одинаковым строением с полимером, синтезированным на системе $AlEt_2Cl$–ХМБ (рис.3.27 и 3.24). На ^{13}C ЯМР-спектре идентифицированы сигналы атомов углерода начальных звеньев, представляющих собой изопропильные фрагменты инициатора (изопропилхлорида), связанные с 1,4-*транс*-звеном полиизопрена (структура НИ III, табл.3.25). Расчетные и экспериментальные значениях химических сдвигов атомов углерода в начальном звене полиизопрена со структурой НИ III представлены в таблице 3.29. Согласно данным DEPT 135° ^{13}C ЯМР-спектра (рис.П2.13) сигналы с δ 22.4 м.д. (НИ III/6) и 25.9 м.д. (НИ III/7) имеют положительный инкремент и принадлежат метильным или метиновым атомам углерода, в то время как сигналы с δ 49.5 м.д. (НИ III/1) и 26.7 м.д. (НИ III/4)

Таблица 3.29 – Расчетные и экспериментальные значения химических сдвигов спектральных сигналов атомов углерода в начальном звене полиизопрена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ИПХ (структура НИ III)

Номера атомов углерода в структуре НИ III	Тип атома углерода	Обозначение сигнала	Химический сдвиг на ^{13}C ЯМР спектре, м.д.	
			расчет	эксперимент
1	CH_2	НИ III/1	49.6	49.5
2	C	НИ III/2	133.5	133.9
3	CH	НИ III/3	125.1	125.5
4	CH_2	НИ III/4	26.8	26.7
5	CH_3	НИ III/5	15.8	16.0
6	CH_3	НИ III/6	22.5	22.4
7	CH	НИ III/7	26.1	25.9

характеризуются отрицательными инкрементами, следовательно, принадлежат метиленовым атомам углерода. Дополнительным подтверждением строения начального звена НИ III являются данные ^{1}H, ^{13}C HMBC 2D (рис.П2.14) ЯМР-спектров. Кроме сигналов атомов углерода начальной группы НИ III на ^{13}C ЯМР-спектрах полиизопрена (рис.3.27) присутствуют очень слабые по интенсивности сигналы атомов углерода начального 1,4-*транс*-звена, образующегося в результате инициирования реакции полимеризации изопрена протоном (структура НИ IV, табл.3.25).

Положение сигналов атомов углерода начального звена со структурой НИ IV на ^{13}C ЯМР-спектрах совпадает с положением спектральных сигналов полиизопрена, синтезированного на катионной системе $TiCl_4$ – CF_3COOH (структура VI, стр.50). На ^{13}C ЯМР-спектре (рис.3.27*а*) однозначно идентифицированы спектральные сигналы с δ 17.7 (НИ IV/1) и 25.6 (НИ IV/5). Сигналы остальных атомов углерода структуры НИ IV идентифицированы не были, вследствие их низкой интенсивности.

Что касается сигналов атомов углерода концевых хлораллильных звеньев со структурой КИ I, КИ II или КИ III, то на ^{13}C ЯМР-спектрах полиизопрена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ИПХ, такие сигналы практически отсутствуют, за исключением очень слабого по интенсивности сигнала при δ 52.3 м.д. (КИ I/1) (рис.3.27).

3.3 Закономерности катионной полимеризации пентадиена под действием АОС в сочетании с вторичным алифатическим АГ – изопропилхлоридом

3.3.1 Влияние природы АОС и соотношения ИПХ к АОС

В таблице 3.30 приведены результаты катионной полимеризации пентадиена под действием систем на основе АОС ($AlEtCl_2$, $AlEt_2Cl$ и $AlEt_3$) в сочетании с изопропилхлоридом (ИПХ) [114].

Таблица 3.30 – Результаты полимеризации пентадиена при 20 °С в зависимости от природы АОС, мольного соотношения ИПХ к АОС и продолжительности полимеризации[1]

АОС	ИПХ/АОС	Время, мин	Выход полимера, мас.%	Молекулярные характеристики			H_c, мол.%	T_p °С
				$M_n \cdot 10^{-3}$ г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$ г/моль	M_w/M_n		
$AlEtCl_2$	0	2	60.3	6.5	24.5	3.8	–	<20
		5	67.1	7.3	31.9	4.4	–	36
		30	80.7	7.8	85.2	10.9	68	48
		60	85.2[1]	–	–	–	–	–
	250	2	82.8	3.5	10.4	3.0	66	61
		5	84.5	4.1	14.5	3.5	65	71
		30	90.6	4.4	19.0	4.3	63	81
		60	93.0	4.7	21.3	4.5	61	87
		240	95.8	5.0	23.7	4.7	60	90
		1440	99.0	5.1	25.1	4.9	59	91
$AlEt_2Cl$	0	240	2.2	–	–	–	–	–
	250	2	16.9	–	–	–	–	–
		3	61.8	4.4	14.3	3.3	67	60
		5	86.0	4.6	16.4	3.6	66	68
		10	88.8	4.6	18.8	4.1	65	73
		30	92.7	4.7	22.5	4.8	63	80
		240	96.6	5.2	25.8	5.0	61	89
		1440	99.1	5.4	27.4	5.1	59	91
$AlEt_3$	0	240	0.8	–	–	–	–	–
	250	10	1.6	–	–	–	–	–
		30	2.8	–	–	–	–	–
		35	82.9	4.0	12.8	3.2	68	62
		120	87.7	4.3	15.2	3.5	65	72
		240	94.4	4.8	18.1	3.8	62	84
		1440	98.5	5.0	22.4	4.5	60	88

[1]Условия полимеризации: [АОС] = $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [C_5H_8] = 2 моль/л, CH_2Cl_2. [2]Содержание НФ в полимере – 18.0%, в остальных полимерах НФ отсутствует.

Как видно из данных таблицы 3.30, при использовании АОС без добавок вторичных АГ в реакционную массу полимеризация пентадиена протекает только под действием $AlEtCl_2$. Однако, при достижении 85 мас.% уровня выхода полипентадиена в образующемся полимере наблюдается образование НФ, содержание которой составляет 18 мас.% (табл.3.30). Введение в реакционную массу ИПХ, позволяет повысить скорость полимеризации пентадиена в присутствии $AlEtCl_2$ и выход полимера, а также получить полностью растворимый полипентадиен во всем интервале выходов полимера (табл.3.30). С ростом выхода полипентадиена значения средних молекулярных масс полимера возрастают, а ненасыщенность полипентадиена уменьшается. При выходах полимера более 90 мас.% значения ненасыщенности находятся на уровне от 59 до 63 мол.%, что существенно ниже, чем ненасыщенность полипентадиенов, синтезированных на других известных катионных инициирующих системах [10, 45, 69, 71, 96]. Это позволяет синтезировать полностью растворимые твердые термопластичные полимеры пентадиена с температурой размягчения в интервале от 81 до 91 °С (табл.3.30).

Характерной особенностью катионной полимеризации пентадиена на системе $AlEtCl_2$–ИПХ является выраженный нестационарный характер процесса полимеризации (рис.3.28, зависимость *1*).

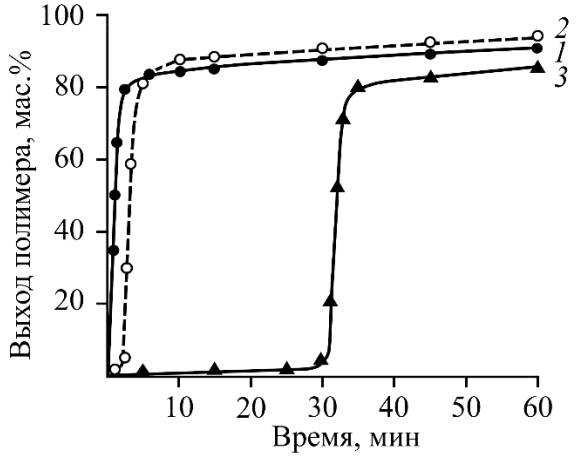


Рисунок 3.28 – Зависимости выхода полимера от времени полимеризации пентадиена на системах $AlEtCl_2$–ИПХ (*1*), $AlEt_2Cl$–ИПХ (*2*) и $AlEt_3$–ИПХ (*3*). Условия полимеризации: [ИПХ] = 2.5 моль/л, остальное см. в табл.3.30.

На начальном этапе процесс полимеризации характеризуется высокой скоростью, которая резко уменьшается при достижении 80–85 мас.% уровня выхода полимера (табл.3.30).

Полимеризация пентадиена под действием $AlEt_2Cl$ без добавок ИПХ в реакционную массу в условиях, представленных в таблице 3.30, протекает с чрезвычайно низкой скоростью. Выход полимера за 4 часа процесса составляет 2.2 мас.%. Введение в реакционную массу ИПХ активирует процесс полимеризации в присутствии $AlEt_2Cl$ (табл.3.30). Отличительной особенностью полимеризации пентадиена в присутствии системы $AlEt_2Cl$–ИПХ является наличие индукционного периода процесса, длительность которого составляет от 2 до 3 минут (рис.3.28, зависимость *2*). Важно отметить, что при полимеризации пентадиена под действием системы $AlEtCl_2$–ИПХ индукционный период процесса отсутствует (рис.3.28, зависимость *1*). После окончания индукционного периода кинетические закономерности полимеризации пентадиена под действием системы $AlEt_2Cl$–ИПХ имеют схожий характер с ранее описанным процессом на системе $AlEtCl_2$–ИПХ (табл.3.30, рис.3.28). С ростом выхода полимера значения M_n полипентадиена возрастают с $4.2\cdot10^3$ до $5.4\cdot10^3$ г/моль. Значения M_w полимера увеличиваются более интенсивно, с $12.7\cdot10^3$ до $27.4\cdot10^3$ г/моль, то есть более, чем в 2 раза (табл.3.30). На рисунке 3.29 представлены хроматограммы полипентадиена, полученного при различных выходах полимера.

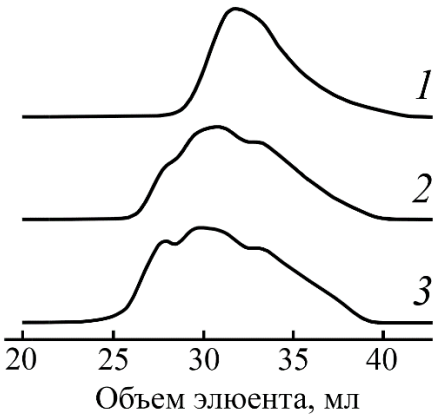


Рисунок 3.29 – Хроматограммы полипентадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ИПХ при выходах полимера 16.9 (*1*), 92.7 (*2*) и 99.1 (*3*) мас.%. Условия полимеризации: мольное соотношение ИПХ к $AlEt_2Cl$ равно 250 к 1, остальное см. в табл.3.30.

С ростом выхода полимера в составе полипентадиена значительно возрастает доля высокомолекулярной фракции, что и объясняет существенное увеличение значений M_w полимера. Одновременно ненасыщенность полимеров в ходе процесса полимеризации пентадиена под действием системы $AlEt_2Cl$–ИПХ снижается с 72 до 59 мол.%. В таблице 3.31 представлены результаты полимеризации пентадиена под действием системы $AlEt_2Cl$–ИПХ при различном соотношении компонентов.

Таблица 3.31 – Результаты полимеризации пентадиена при 20 °С в зависимости от мольного соотношения ИПХ к $AlEt_2Cl$ и продолжительности полимеризации[1]

ИПХ / $AlEt_2Cl$	Время, мин	Выход полимера мас.%	Молекулярные характеристики			H_c мол.%	T_p °С
			$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n		
50	5	83.3	5.2	19.1	3.7	68	64
	10	87.8	5.4	20.4	3.8	–	–
	30	92.1	5.5	24.3	4.4	62	84
	240	96.3	5.8	36.0	6.2	60	90
100	5	88.4	4.9	18.7	3.8	–	–
	10	89.1	5.0	19.6	3.9	65	80
	30	92.8	5.2	21.9	4.2	63	84
	240	97.4	5.3	32.4	6.1	60	89
500	5	81.9	4.5	15.5	3.4	68	62
	10	87.3	4.7	17.1	3.6	66	71
	30	91.2	4.8	17.3	3.6	63	83
	240	96.0	4.9	18.6	3.8	60	88

[1]Условия полимеризации: $[C_5H_8] = 2.0$ моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, CH_2Cl_2

Как видно из данных таблиц 3.30 и 3.31, оптимальное мольное соотношение ИПХ к $AlEt_2Cl$ находится в интервале от 100 до 250 к 1. При дальнейшем увеличении содержания ИПХ в реакционной массе выход полимера несколько уменьшается (табл.3.31).

Полимеризация пентадиена в присутствии $AlEt_3$ без введения ИПХ в систему за исследованное время процесса не протекает (табл.3.30). Отличительной особенностью полимеризации пентадиена под действием системы $AlEt_3$–ИПХ при температуре 20 °С является более длительный индукционный период процесса, составляющий от 30 до 35 минут, по

сравнению с аналогичным индукционным периодом процесса на системе $AlEt_2Cl$–ИПХ (табл.3.30). После завершения индукционного периода полимеризация пентадиена под действием системы $AlEt_3$–ИПХ имеет схожий характер с процессами полимеризации в присутствии систем $AlEt_2Cl$–ИПХ и $AlEtCl_2$–ИПХ (рис.3.28, зависимости *1-3*).

Как видно из данных таблиц 3.30 и 3.31, полипентадиены, синтезированные при 20 °С под действием систем $AlEt_2Cl$–ИПХ и $AlEt_3$–ИПХ при выходах полимера выше 90 мас.%, представляют собой полностью растворимые твердые термопластичные полимеры с температурами размягчения в интервале от 80 до 91 °С. Следует отметить, что, с учетом длительности индукционного периода, значения средних молекулярных масс и ненасыщенности полимеров пентадиена, синтезированных в одинаковых условиях на системах, состоящих из $AlEtCl_2$, $AlEt_2Cl$ или $AlEt_3$ в сочетании с ИПХ, находятся приблизительно на одном уровне.

3.3.2 Влияние температуры на процесс катионной полимеризации пентадиена под действием системы $AlEt_2Cl$–ИПХ

Уменьшение температуры полимеризации пентадиена под действием системы $AlEt_2Cl$–ИПХ до минус 35 °С приводит к увеличению продолжительности индукционного периода процесса до 240–250 минут (табл.3.32).

Таблица 3.32 – Результаты полимеризации пентадиена при минус 35 °С в присутствии системы $AlEt_2Cl$–ИПХ[1]

Время, мин	Выход полимера мас.%	Молекулярные характеристики			H_c мол.%	T_p °С
		$M_n \cdot 10^{-3}$ г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n		
240	3.2	–	–	–	–	–
250	85.3	8.5	92.8	10.9	76	<20
260	89.7	8.8	132.9	15.1	74	<20
270	95.5	9.1	156.1	17.2	73	<20
300	98.0	9.3	174.9	18.8	70	61

[1]Условия полимеризации: $[C_5H_8]$ = 2 моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [ИПХ] = 1.25 моль/л, CH_2Cl_2.

После окончания индукционного периода полимеризация пентадиена протекает с высокой начальной скоростью, которая резко уменьшается при достижении 85-90 мас.% уровня выходов полимера (табл.3.32). Следует отметить более высокий уровень значений средних молекулярных масс, полидисперсности и ненасыщенности полипентадиена, синтезированного при температуре минус 35 °С, по сравнению с аналогичными показателями полимера, полученного при 20 °С (табл.3.30). Установлено, что при температуре минус 78°С полимеризация пентадиена за исследованное время процесса (24 час) в условиях, представленных в таблице 3.32, не протекает.

3.3.3 Строение полимерной цепи полипентадиена, синтезированного под действием систем АОС–ИПХ

На рисунках 3.30 и 3.31 представлены алифатические и олефиновые области «стандартного» ^{13}С ЯМР-спектра (рис.3.30*а* и 3.31*а*) и ^{13}С ЯМР-спектра с T_2-фильтром (рис.3.30*б* и 3.31*б*) полипентадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ИПХ.

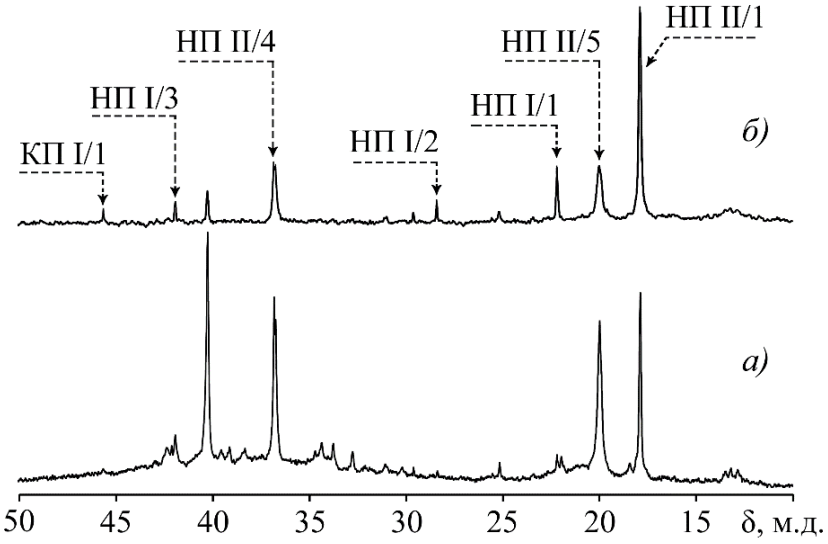


Рисунок 3.30 – Алифатические области ^{13}С ЯМР-спектра полипентадиена (*а*) и ^{13}С ЯМР-спектра с T_2-фильтром (*б*). Условия синтеза: 20 °С, $[C_5H_8]$ = 2.0 моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [ИПХ] = 1.25 моль/л, время реакции 30 мин. Выход полимера 92.7 мас.%. На рис.3.30*б* и 3.31*б* обозначены только сигналы атомов углерода в начальных звеньях полимера.

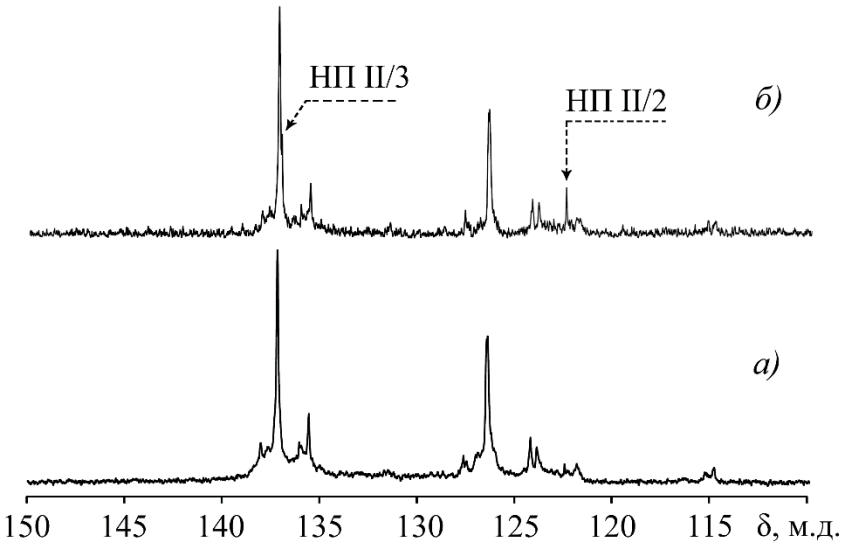


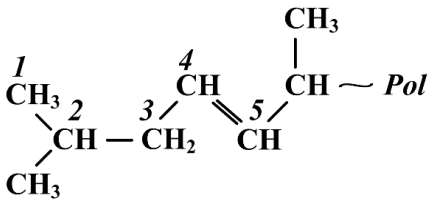
Рисунок 3.31 – Олефиновые области ^{13}C ЯМР-спектра полипентадиена (*а*) и ^{13}C ЯМР-спектра с T_2-фильтром (*б*). Условия синтеза на рис.3.30.

Как видно из данных рисунков 3.30*а* и 3.31*а*, доминирующей структурой ненасыщенной части полимерной цепи полипентадиена являются 1,4-*транс*-звенья с регулярным присоединением звеньев по типу «голова-хвост» (табл.1.16, структура I) [101]. Атомам углерода структуры I принадлежат следующие сигналы (δ): 40.3 (I/1), 126.5 (I/2), 137.2 (I/3), 36.8 (I/4), 20.0 (I/5) м.д. Кроме того, в структуре полипентадиена наблюдаются сигналы атомов углерода 1,2-*транс*- (табл.1.16, структура II) и 1,2-*цис*-звеньев (табл.1.16, структура III). Атомам углерода 1,2-*транс*-звеньев принадлежат сигналы (δ): 41.5-42.5 (II/1), 37.8-38.5 (II/2), 135.6 (II/3), 123.9-124.3 (II/4) и 17.9 (II/5) м.д., а атомам углерода 1,2-*цис*-звеньев соответствуют сигналы (δ): 41.5-42.0 (III/1), 33.8 (III/2), 137.1 (III/3), 122.7-123.2 (III/4) и 13.1-13.5 (III/5) м.д. (табл.1.16). В ^{13}C ЯМР-спектрах полипентадиена также обнаружены слабые по интенсивности характеристические сигналы 1,4-*транс*-звеньев с инверсным присоединением звеньев по типу «голова-голова» (δ 32.9 м.д.) и «хвост-хвост» (δ 17.6 и 18.5 м.д.), 1,4-*транс*-звеньев, связанных с 1,2-структурами (δ 22.0 м.д.) и 3,4-звеньев (δ 115.1-115.4 м.д.) (схема 1.11).

В структуре полипентадиена полностью отсутствуют сигналы атомов углерода 1,4-*цис*-звеньев, шестичленных циклических структур и концевых сопряженных звеньев. Расчет содержания структурных звеньев основной

полимерной цепи приводит к следующим результатам (мол.%): суммарное содержание 1,4-*транс*-звеньев – 69; 1,2-*транс*-звенья – 23; 1,2-*цис*-звенья –5; 3,4-звенья – 3 [114].

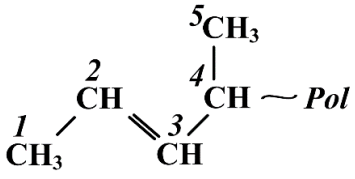
Структура начального звена макромолекул полипентадиена, образующегося в результате реакции инициирования процесса полимеризации пентадиена изопропилхлоридом, представлено ниже (структура НП I):



НП I

Расчетные значения химических сдвигов атомов углерода в структуре НП I составляют (δ, м.д.): НП I/1 – 22.4, НП I/2 – 30.2, НП I/3 – 41.8, то есть практически совпадают с положением экспериментально наблюдаемых сигналов (δ 22.2, 28.4 и 42.0 м.д.), интенсивность которых значительно увеличилась на ^{13}C ЯМР-спектре с T_2-фильтром (рис.3.30а). Согласно данным DEPT-135° ^{13}C ЯМР-спектра сигналы с δ 22.2 и 28.4 м.д. имеют положительный инкремент и принадлежат метильным или метиновым атомам углерода, а сигнал с δ 42.0 характеризуется отрицательным инкрементом и соответствует метиленовому атому углерода. Доказательство принадлежности указанных сигналов к атомам углерода одной структуры НП I было подтверждено с помощью комбинации ^{1}H, ^{13}C HSQC и ^{1}H, ^{13}C HMBC 2D ЯМР-спектров [114].

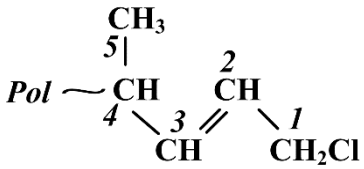
Кроме сигналов атомов углерода начальной группы НП I на ^{13}C ЯМР-спектрах полипентадиена (рис.3.30 и 3.31) присутствуют более слабые по интенсивности сигналы атомов углерода начального 1,4-*транс*-звена со структурой НП II, образующегося в результате инициирования реакции полимеризации пентадиена протоном:



НП II

Положения атомов углерода в структуре НП II определено в работе [112]. Атомам углерода НП II/1, НП II/2, НП II/3, НП II/4 и НП II/5 принадлежат спектральные сигналы, соответственно, с δ 17.9, 122.5, 137.2, 36.8 и 20.0 м.д. (рис.3.30*а* и 3.31*а*).

Что касается концевых звеньев полимерной цепи полипентадиена, то на ЯМР-спектрах обнаружены очень слабые по интенсивности сигналы концевого хлораллильного звена с 4,1-*транс*-структурой (структура X, схема 1.12) [96]:



Сравнительный анализ ^{13}C ЯМР-спектров позволил сделать вывод, что полимеры пентадиена, синтезированные на инициирующих системах на основе $AlEtCl_2$, $AlEt_2Cl$ и $AlEt_3$ в сочетании с ИПХ в схожих условиях, характеризуются практически одинаковой микроструктурой макромолекул, включая строение начальных и концевых звеньев.

3.4 Общие черты, специфические особенности и предполагаемые механизмы процессов катионной полимеризации 1,3-диенов под действием инициирующих систем АОС – АГ

Сопоставительный анализ представленных в разделах 3.1-3.3 результатов с литературными данными позволяет сделать вывод, что изученные процессы катионной полимеризации бутадиена, изопрена и пентадиена на системах АОС – АГ характеризуются рядом схожих закономерностей с известными процессами полимеризации 1,3-диенов под действием систем $TiCl_4$–АГ [93-96] или $VOCl_3$–АГ [90]. Так, во всех случаях процессы катионной полимеризации 1,3-диенов протекают с высокой начальной скоростью и выходом полимера, синтезированные полидиены характеризуются широкой полидисперсностью, пониженной ненасыщенностью и одинаковой микроструктурой ненасыщенной части

полимерной цепи. Начальные звенья макромолекул, как правило, представляют собой углеводородный фрагмент инициатора полимеризации, а концевыми группами являются галогеналлильные звенья различного строения. Это свидетельствует о принципиально схожем механизме процесса катионной полимеризации, который, согласно общепринятому мнению [8-10, 12], включает стадии инициирования реакции полимеризации, роста полимерной цепи, передачи растущей цепи на АГ, передачи растущей цепи на двойную связь полидиена с образованием разветвленных макромолекул и обрыв полимерной цепи.

Однако в настоящей работе, кроме общих черт процессов катионной полимеризации 1,3-диенов под действием систем АОС-АГ, для каждого мономера и инициирующей системы выявлены свои специфические особенности.

3.4.1 Стадия инициирования процессов катионной полимеризации 1,3-диенов под действием систем АОС-АГ

Инициирующие системы АОС – третичные АГ

Как показано в разделе 1.2 катионная полимеризация бутадиена, изопрена или пентадиена под действием инициирующей системы $TiCl_4$ – ТБХ протекает без индукционного периода с высоким выходом полидиенов в широком интервале температур процесса от минус 78 до 20 °С [94-96]. Для изученных в настоящей работе процессов катионной полимеризации 1,3-диенов на инициирующих системах АОС – третичные АГ аналогичные результаты получены только для систем, в которых в качестве АОС используется $AlEtCl_2$. Например, процесс полимеризации бутадиена на системе $AlEtCl_2$ – ТБХ протекает без индукционного периода с высокой скоростью и выходом полимера как при температуре 20 °С, так и минус 78 °С (рис.3.3, зависимость *2*, табл.3.4).

Характерной особенностью процессов полимеризации бутадиена или изопрена под действием систем $AlEt_2Cl$ – третичные АГ или $AlEt_3$ – третичные АГ является отсутствие индукционного периода только при температуре 20 °С

(табл.3.1, 3.17 и 3.21), в то время как при температуре минус 78 °С были всегда зафиксированы индукционные периоды продолжительностью от 15 сек до 15 мин (табл.3.4 и 3.19, рис.3.3, зависимость *1*). Полученные результаты позволяют предположить, что во всех случаях в состав активного центра полимеризации входит $AlEtCl_2$, образующийся «in situ» в реакционной массе в ходе реакции $AlEt_3$ или $AlEt_2Cl$ с ТБХ. Это предположение подтверждается одинаковой микроструктурой основной полимерной цепи, схожими уровнями ненасыщенности и средних молекулярных масс полибутадиенов и полиизопренов, полученных в одинаковых условиях на системах, состоящих из $AlEt_3$, $AlEt_2Cl$ или $AlEtCl_2$ в сочетании с ТБХ (табл.3.17, 3.21, 3.22, раздел 3.2.4.3). Из литературы известно [59, 60], что взаимодействие $AlEt_3$ с избытком ТБХ приводит к последовательному образованию $AlEt_2Cl$ и $AlEtCl_2$ и продуктов алкилирования *трет*-бутилхлорида, причем скорость реакции увеличивается с ростом температуры. Очевидно, что наблюдаемый при температуре минус 78 °С индукционный период полимеризации 1,3-диенов в присутствии систем $AlEt_2Cl$ – ТБХ или $AlEt_3$ – ТБХ связан с более низкой скоростью образования $AlEtCl_2$, по сравнению с процессом при 20 °С, в котором индукционный период отсутствует.

С другой стороны, независимо от продолжительности процесса полимеризации и соотношения ТБХ к АОС значения конверсий бутадиена и изопрена существенно ниже, чем соответствующие величины выходов полимера (табл.3.1, 3.4, 3.17 и 3.18). Согласно данным ЯМР-спектроскопии (разделы 3.1.4.1 и 3.2.4), это связано с присутствием в макромолекулах синтезированных полибутадиенов и полиизопренов существенного количества начальных звеньев, представляющих собой углеводородные фрагменты инициаторов полимеризации – ТБХ, ТББ и ХМБ, а также концевых галогеналлильных звеньев (табл.3.5 и 3.20). Например, начальные звенья в полибутадиене или полиизопрене, полученных на инициирующей системе $AlEt_2Cl$–ТБХ, представляют собой *трет*-бутильные группы, связанные со звеньями основной полимерной цепи (рис.3.14 и 3.26). Следовательно,

инициирование процессов катионной полимеризации 1,3-диенов под действием системы $AlEt_2Cl$ – ТБХ осуществляется *трет*-бутильным катионом, который также входит в состав активного центра полимеризации.

Учитывая полученные результаты, на схеме 3.1 представлен предполагаемый механизм реакции инициирования на примере процесса катионной полимеризации бутадиена под действием системы $AlEt_2Cl$–ТБХ.

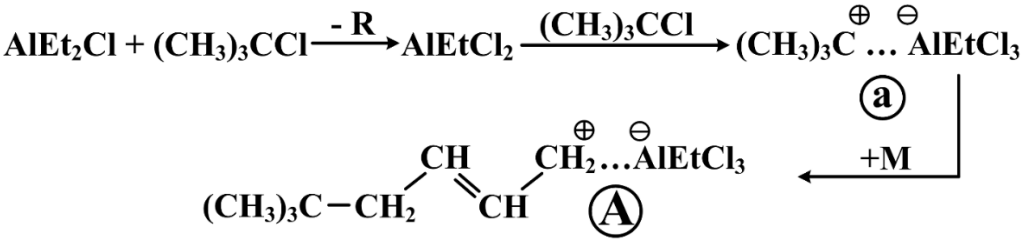


Схема 3.1 – Предполагаемый механизм реакции инициирования процесса катионной полимеризации бутадиена на системе $AlEt_2Cl$–ТБХ. **R** – смесь насыщенных углеводородов, **M** – бутадиен.

На первой стадии процесса происходит взаимодействие $AlEt_2Cl$ с ТБХ, что приводит к образованию более сильной кислоты Льюиса – $AlEtCl_2$ и смеси насыщенных углеводородов (**R**), состоящих, по данным работы [60], из изобутана, диметилбутана и изооктана. Затем, при взаимодействии $AlEtCl_2$ с ТБХ образуется ионная пара **а** (схема 3.1). При внедрении первой молекулы бутадиена в ионную пару **а** формируется активный центр полимеризации **А** (схема 3.1), который далее генерирует полимерную цепь полибутадиена с начальным *трет*-бутильным звеном. Важно отметить, что на ^{13}C ЯМР-спектре полибутадиена (рис.3.14) практически отсутствуют сигналы атомов углерода «протонных» начальных звеньев, образующихся при инициировании процесса полимеризации бутадиена протоном (δ 17.8, 124.7, 130.8 м.д., структура НБ VI, табл.3.11). Вероятно, присутствие в реакционной массе значительного избытка ТБХ, по отношению к $AlEt_2Cl$, приводит к подавлению реакции протонного инициирования процесса полимеризации.

Инициирующие системы АОС – вторичные АГ

Характерной особенностью изученных процессов катионной

полимеризации 1,3-диенов под действием систем АОС – вторичные АГ при температуре 20°С является наличие индукционных периодов в случае использования в качестве АОС $AlEt_2Cl$ или $AlEt_3$ и отсутствие индукционного периода полимеризации при использовании $AlEtCl_2$ (рис.3.5 и 3.28, табл.3.6, 3.8, 3.23, 3.30). Например, для процесса полимеризации бутадиена на системе $AlEt_2Cl$ – ИПХ длительность индукционного периода составляет 1-2 минуты, а для аналогичного процесса на системе $AlEt_3$ – ИПХ – 80-85 минут (рис.3.5, зависимости 2 и 3). Это в значительной мере отличает процессы полимеризации 1,3-диенов в присутствии систем $AlEt_2Cl$ – вторичные АГ или $AlEt_3$ – вторичные АГ от процессов полимеризации под действием систем на основе $AlEt_2Cl$ или $AlEt_3$ в сочетании с третичными АГ, в которых индукционный период при температуре 20 °С отсутствует (табл.3.1, 3.17 и 3.21).

Данное различие можно объяснить на основании литературных данных по изучению взаимодействия $AlEt_3$ и $AlMe_3$ (триметилалюминий) с алкилгалогенидами различного строения. В работах [59, 60, 115] показано, что реакция $AlEt_3$ с третичными АГ, например, ТБХ, при 20 °С протекают с высокой скоростью с последовательным образованием $AlEt_2Cl$ и $AlEtCl_2$, в то время как реакции AlR_3 с вторичными АГ, например, ИПХ, протекают только при «комнатных температурах» [115, 116] с относительно низкой скоростью.

Следовательно, низкая скорость взаимодействия $AlEt_3$ с ИПХ при температуре 20 °С приводит к появлению продолжительных индукционных периодов в процессах катионной полимеризации 1,3-диенов под действием системы $AlEt_3$ – ИПХ (рис.3.5 и 3.28). Кроме того, в работах [115, 116] показано, что при уменьшении температуры реакции до минус 78 °С взаимодействие соединений триалкилалюминия с ИПХ за 24 часа не происходит. Видимо поэтому, в настоящей работе было зафиксировано отсутствие реакций полимеризации 1,3-диенов на системах $AlEt_3$ – ИПХ и $AlEt_2Cl$ – ИПХ при температуре процесса минус 78 °С (табл.3.7 и 3.24).

Во всех случаях анализ ^{13}C ЯМР-спектров полидиенов, синтезированных под действием систем АОС – ИПХ, показал, что начальные звенья макромолекул представляют собой изопропильные группы, связанные со структурными звеньями основной полимерной цепи. Таким образом, инициирование полимеризации осуществляется изопропильным катионом.

На схеме 3.2 представлен предполагаемый механизм реакции инициирования на примере процесса катионной полимеризации бутадиена в присутствии системы $AlEt_2Cl$–ИПХ.

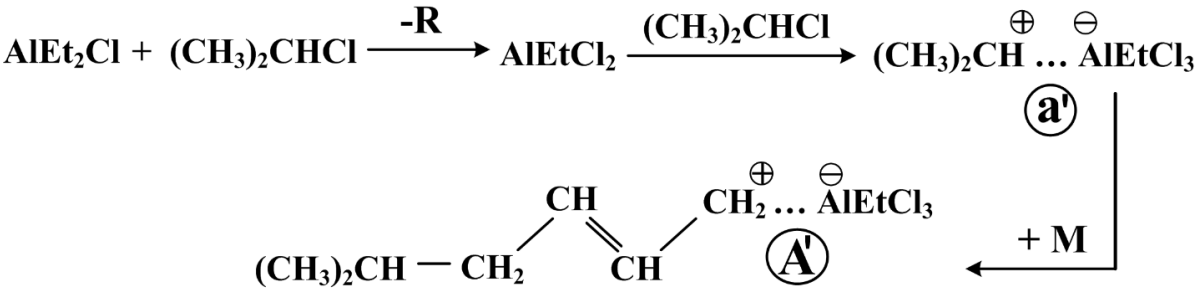


Схема 3.2 – Предполагаемый механизм реакции инициирования процесса катионной полимеризации бутадиена на системе $AlEt_2Cl$–ИПХ. R – смесь насыщенных углеводородов, M – бутадиен.

Другой характерной особенностью полимеризации 1,3-диенов на системах АОС – вторичные АГ является присутствие в составе макромолекул полидиенов незначительного количества «протонных» начальных звеньев, образующихся в результате реакции инициирования протоном. Например, в случае полимеризации бутадиена на системах $AlEt_2Cl$ – ИПХ на ^{13}C ЯМР-спектре полибутадиена присутствуют слабые по интенсивности сигналы атомов углерода с δ 17.8, 124.7, 130.8 и 32.6 м.д. (рис.3.16*а* и 3.17*а*), соответствующие начальному звену со структурой НБ VI (табл.3.11). Образование протонов в реакционной массе в результате реакции $AlEt_2Cl$ с микропримесями воды маловероятно, так как в контрольном эксперименте по полимеризации бутадиена под действием $AlEt_2Cl$ без добавок ИПХ в систему зафиксирован чрезвычайно низкий выход полибутадиена (2.7 мас.% за 24 часа процесса, см. табл.3.6). Наиболее вероятной причиной формирования «протонных» начальных звеньев со структурой НБ IV является протекание

реакции передачи растущей цепи на двойную связь полибутадиена с элиминированием протона, который далее генерирует полимерную цепь полибутадиена с начальным звеном со структурой НБ VI. Механизм данной реакции будет рассмотрен далее в разделе 3.4.1.4.

Интересно отметить, что инициирующие системы, состоящие из $TiCl_4$ и ИПХ, не инициируют полимеризацию бутадиена при температуре 20 °С [108], что свидетельствует о значительном отличии известных «титановых» систем от изученных систем на основе АОС.

Инициирующая система $AlEt_2Cl$ – первичные АГ

Из изученных первичных АГ (НБХ и ИБХ) катионная полимеризация 1,3-диенов при температуре процесса 20 °С наблюдается только на системе $AlEt_2Cl$ – изобутилхлорид (ИБХ) (табл.3.10 и 3.23). Характерной чертой данного процесса является значительный индукционный период, продолжительность которого составляет от 10 до 15 минут (рис.3.8, зависимости *2* и *3*). Другой специфической чертой полимеризации бутадиена на системе $AlEt_2Cl$–ИБХ является изомеризация строения инициатора (изобутилхлорида) в процессе полимеризации бутадиена. Как показано в разделе 3.1.4.3 начальные звенья макромолекул полибутадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$ – ИБХ, представляют собой *трет*-бутильные звенья, связанные с 1,4-*транс*-звеном основной полимерной цепи, при этом на ^{13}C ЯМР-спектрах полностью отсутствуют сигналы атомов углерода начальных изобутильных звеньев (рис.3.19 и 3.20). Учитывая полученные результаты, на схеме 3.3 представлен предполагаемый механизм реакции инициирования процесса полимеризации бутадиена на системе $AlEt_2Cl$–ИБХ, который включает две стадии.

Представленный на схеме 3.3 механизм реакции инициирования отличается от схемы 3.1 (раздел 3.4.1.1) только дополнительной начальной стадией, на которой протекает реакция изомеризации ИБХ в ТБХ. Затем

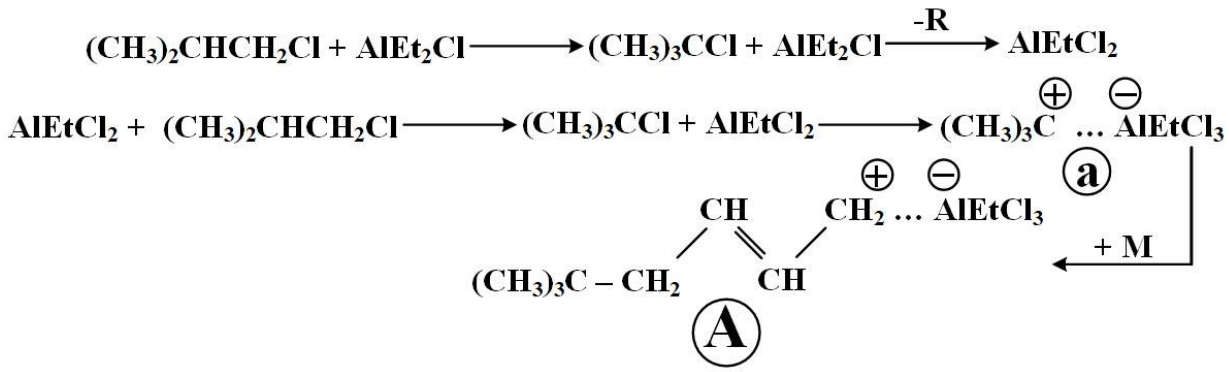


Схема 3.3 – Предполагаемый двухстадийный механизм реакции инициирования процесса катионной полимеризации бутадиена на системе $AlEt_2Cl$–ИБХ. R – смесь насыщенных углеводородов, M – бутадиен.

образующийся «*in situ*» ТБХ взаимодействует с $AlEt_2Cl$ с образованием $AlEtCl_2$. По-видимому, реакция изомеризации ИБХ в ТБХ в присутствии $AlEt_2Cl$ (реакция 1, схема 3.3) является лимитирующей стадией всего процесса полимеризации бутадиена и обуславливает как наличие наблюдаемого индукционного периода, так и относительно невысокую скорость последующего процесса полимеризации (рис.3.8, зависимости *2* и *3*). Следует отметить, что полимеризация бутадиена на системе $AlEt_2Cl$–ТБХ в идентичных условиях протекает с высокой скоростью и выходом полимера без индукционного периода (рис.3.8, зависимость *1*). Доказательством протекания изучаемых процессов полимеризации бутадиена на системах $AlEt_2Cl$–ИБХ и $AlEt_2Cl$–ТБХ на одном типе активных центров полимеризации является одинаковая микроструктура основной полимерной цепи синтезированных полибутадиенов, а также присутствие одинаковых по строению начальных *трет*-бутильных звеньев в макромолекулах синтезированных полибутадиенов.

Характерной особенностью строения полибутадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ИБХ, является присутствие кроме *трет*-бутильных начальных звеньев небольшого количества «протонных» начальных звеньев (структура НБ VI, табл.3.11), образующихся в результате инициирования реакции полимеризации протоном (рис.3.19). Как видно из данных рис.3.14, «протонные» начальные звенья полностью отсутствуют в макромолекулах

полибутадиена, полученных на системе $AlEt_2Cl$–ТБХ в идентичных условиях. Причиной формирования «протонных» начальных звеньев со структурой НБ VI, по-видимому, также является протекание реакции передачи растущей цепи на двойную связь полимера с элиминированием протона, которая рассмотрена далее в разделе 3.4.1.4.

Таким образом, независимо от строения АОС и АГ в составе инициирующих систем образование активного центра полимеризации протекает путем внедрения первой молекулы мономера в ионную пару, образующуюся в результате взаимодействия АГ с $AlEtCl_2$ (схемы 3.1-3.3). Продолжительность наблюдаемых в ряде случаев индукционных периодов процессов полимеризации 1,3-диенов обусловлена скоростью формирования $AlEtCl_2$ в реакционной массе, который образуется «*in situ*» в результате реакции исходных $AlEt_2Cl$ или $AlEt_3$ с АГ различного строения. Специфической особенностью процесса катионной полимеризации бутадиена в присутствии системы $AlEt_2Cl$–ИБХ является протекание реакции изомеризации ИБХ в ТБХ на начальной стадии реакции инициирования. Это обуславливает значительный по продолжительности индукционный период процесса и относительно невысокую скорость полимеризации бутадиена.

3.4.2 Стадия роста полимерной цепи

Согласно современным представлениям о механизме процессов катионной полимеризации 1,3-диенов [8-10, 12], рост полимерной цепи протекает путем последовательного внедрения молекул мономера на активном центре полимеризации. Для процесса катионной полимеризации бутадиена под действием системы $AlEtCl_2$ – ТБХ предполагаемый механизм реакции роста цепи представлен на схеме 3.4.

Сравнительный анализ кинетических профилей реакций катионной полимеризации бутадиена и изопрена в одинаковых условиях под действием систем АОС – третичные АГ свидетельствует о более высокой скорости

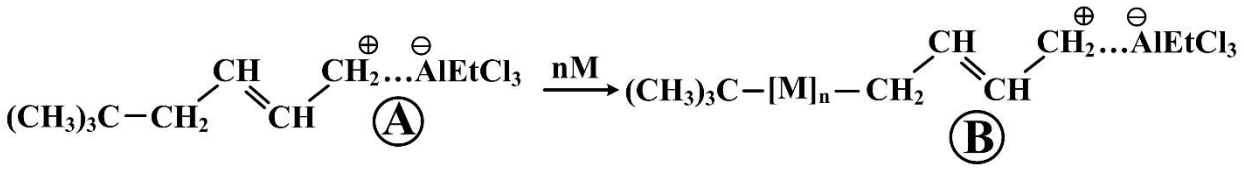


Схема 3.4 – Предполагаемый механизм стадии роста полимерной цепи процесса катионной полимеризации бутадиена на системе $AlEtCl_2$ – ТБХ. М - бутадиен.

полимеризации бутадиена, по сравнению с изопреном. Например, при температуре 20 °С и одинаковой исходной концентрации мономера, равной 2.0 моль/л, выход полибутадиена за 5 минут процесса на системе $AlEtCl_2$ – ХМБ составляет 99.0 мас.% (табл.3.5), а полиизопрена – только 62.5 мас.% (табл.3.17). Более значительная разница в значениях выходов полимеров бутадиена (92.5 мас.% за 5 мин процесса, см.табл.3.5) и изопрена (39.6 мас.% за 5 мин процесса, см.табл.3.20) наблюдается при температурах процесса минус 78 °С (табл.3.5 и 3.20).

В случае полимеризации 1,3-диенов на системах $AlEtCl_2$ – вторичные АГ наиболее высокие скорости полимеризации наблюдаются для пентадиена. Например, выход полипентадиена при температуре 20 °С за 5 минут процесса на системе $AlEtCl_2$ – ИПХ составляет 88.4 мас.% (табл.3.31), выход полибутадиена в таких же условиях – 53.5 мас.% (табл.3.6), а полиизопрена – 47.3 мас.% (табл.3.23). Таким образом, 1,3-диены по активности в процессах катионной полимеризации на системах $AlEt_2Cl$ – ИПХ располагаются в следующий ряд:

пентадиен > бутадиен > изопрен.

Найденная закономерность принципиально совпадает с литературными данными для процессов полимеризации вышеуказанных 1,3-диенов под действием системы $TiCl_4$–ТБХ [93-96].

Что касается молекулярных параметров полидиенов, синтезированных в одинаковых условиях полимеризации на системе $AlEt_2Cl$ – ИПХ, то наиболее высокие значения средних молекулярных масс и полидисперсности полимеров зафиксированы при полимеризации изопрена (табл.3.23), а наиболее низкие –

в случае полимеризации пентадиена (табл.3.31). Более подробно сравнительный анализ молекулярных характеристик, а также значений ненасыщенности полидиенов приведен в разделах 3.4.3 и 3.4.4.

С другой стороны, важно отметить существенное влияние на процесс полимеризации строения противоиона, входящего в состав активного центра полимеризации (схема 3.4). Например, при уменьшении температуры катионной полимеризации бутадиена на системе $TiCl_4$–ТБХ с 20 °С до минус 78 °С скорость процесса резко увеличивается [93] (табл.1.6). Напротив, при полимеризации бутадиена на системе $AlEtCl_2$–ТБХ в аналогичных условиях снижение температуры с 20 до минус 78 °С оказывает незначительное влияние на скорость процесса полимеризации и выход полимера (рис.3.3, зависимость 1 и 3). Кроме того, процесс полимеризации бутадиена на системе $TiCl_4$–ТБХ характеризуется первым порядком реакции по мономеру [93], в то время как процесс полимеризации бутадиена на системе $AlEt_2Cl$–ТБХ имеет выраженный нестационарный характер и первый порядок реакции по мономеру не наблюдается ни на одном участке кинетических зависимостей выхода полимера от времени.

Аналогичные различия наблюдаются и для процессов катионной полимеризации изопрена на системах $TiCl_4$–ТБХ [94] и $AlEt_2Cl$–ТБХ (табл.3.17 и 3.19). Полученные результаты позволяют сделать вывод, что вышеуказанные особенности в характере процессов полимеризации 1,3-диенов под действием систем $TiCl_4$–ТБХ и $AlEt_2Cl$–ТБХ обусловлены различным строением противоионов ($^-AlEtCl_3$, схема 3.4 или $^-TiCl_5$, схема 1.7), входящих в состав активных центров полимеризации.

Другим примеров влияния строения противоиона, входящего в состав активного центра, являются результаты, полученные при замене ТБХ на ТББ в системах на основе $AlEt_2Cl$. Как показано в разделах 3.1.1.1 и 3.2.1.1 значения средних молекулярных масс полибутадиенов и полиизопренов, синтезированных на системе $AlEt_2Cl$–ТББ, значительно ниже, чем соответствующих полимеров, полученных на системах $AlEt_2Cl$–ТБХ или

$AlEt_2Cl$–ХМБ (табл.3.1 и 3.17). Это также свидетельствует о существенном влиянии строения противоиона ($^-AlEtBr_3$ или $^-AlEtCl_3$) на процесс полимеризации 1,3-диенов. Можно предположить, что карбкатионный активный центр полимеризации с бромсодержащим противоионом, образующийся в результате реакции $AlEt_2Cl$ с ТББ, характеризуется меньшей стабильностью по сравнению с центром, формирующимся при реакции $AlEt_2Cl$ с ТБХ. Вероятно, низкая стабильность активного центра приводит к увеличению вероятности протекания побочной реакции передачи растущей цепи на ТББ, что и отражается на молекулярных характеристиках получаемых полидиенов.

Таким образом, полученные в работе экспериментальные данные, подтверждают предположение, выдвинутое в работах [93-96, 102, 103, 114] о том, что активный центр полимеризации процесса катионной полимеризации 1,3-диенов представляет собой ионную пару, состоящую из макрокатиона растущей полимерной цепи и противоиона. Строение как противоиона ($^-TiCl_5$, $^-AlEtCl_3$ или $^-AlEtBr_3$), так и структура макрокатиона растущей полимерной цепи оказывает значительное влияние на кинетику процесса полимеризации и молекулярные характеристики образующихся полидиенов. При одинаковых условиях проведения процесса наиболее высокие скорости полимеризации и выход полимера наблюдается для пентадиена, а наиболее низкие – для полиизопрена. Что касается молекулярных характеристик полидиенов, то для изученных процессов полимеризации 1,3-диенов на системах АОС – АГ наблюдается обратная зависимость. Наиболее высокие значения средних молекулярных масс и полидисперсности полимера зафиксированы в случае полимеризации изопрена, а наиболее низкие – при полимеризации пентадиена.

3.4.3 Стадии передачи растущей цепи на АГ

Как показано в разделах 3.1.4 и 3.2.4, макромолекулы полибутадиенов и полиизопренов, синтезированных на системах АОС – третичные АГ, во всех случаях содержат в своем составе значительное количество концевых

галогеналлильных звеньев. Из литературы известно [93-96], что образование концевых звеньев с такой структурой в составе полидиенов, полученных под действием системы $TiCl_4$ – ТБХ, происходит в результате реакций передачи растущей цепи на ТБХ. Очевидно, что аналогичная реакция протекает и в изученных процессах полимеризации 1,3-диенов на системах АОС – третичные АГ. На схеме 3.5 представлен механизм реакции передачи растущей цепи на третичный АГ на примере процесса полимеризации бутадиена на системе $AlEt_2Cl$–ТБХ.

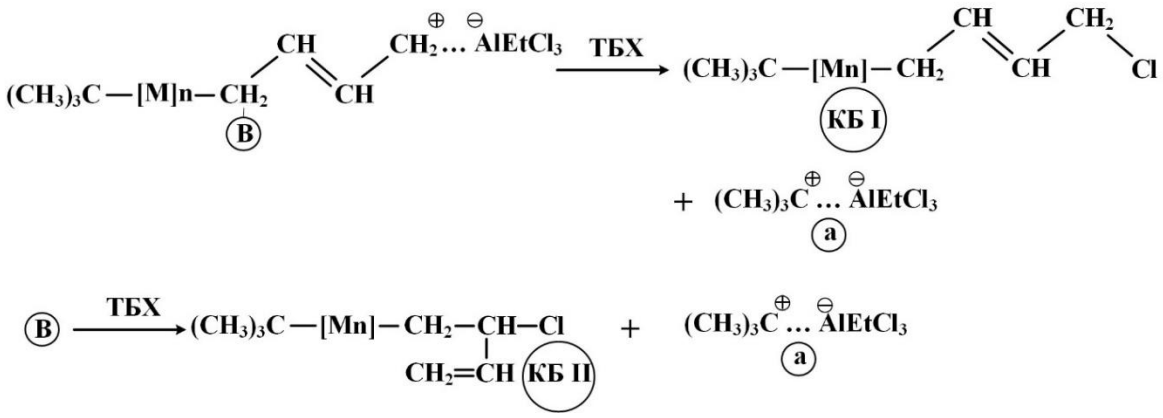


Схема 3.5 – Предполагаемый механизм реакции передачи растущей цепи на ТБХ в процессе катионной полимеризации бутадиена на системе $AlEt_2Cl$–ТБХ.

В результате протекания реакции передачи растущей цепи, представленной на схеме 3.5, образуются два типа концевых хлораллильных звеньев с 1,4-*транс*-(КБ I) и 1,2-(КБ II) структурой, а также происходит регенерация исходной ионной пары «а» (схема 3.1). Как показано в работах [93-96], именно процесс регенерации ионной пары обеспечивает сохранение на постоянном уровне концентрации активных центров полимеризации в процессах полимеризации 1,3-диенов на системе $TiCl_4$ – ТБХ, что и объясняет наблюдаемый первый порядок реакции по мономеру. В изученных процессах катионной бутадиена или изопрена на системах АОС – третичные АГ первый порядок реакции по мономеру не зафиксирован ни для одной инициирующей системы. Это, вероятно, связано с уменьшением концентрации активных центров

полимеризации вследствие побочных реакций, приводящих к частичной гибели активных центров полимеризации в процессе регенерации ионной пары.

Интересно отметить влияние природы мономера на протекание реакции передачи растущей цепи на АГ в процессе катионной полимеризации бутадиена и изопрена. В таблицах 3.5 и 3.20 представлены результаты расчетов содержания начальных диметилпропановых и концевых хлораллильных звеньев в макромолекулах полибутадиена и полиизопрена, синтезированных на системе $AlEt_2Cl$ – ХМБ в идентичных условиях полимеризации (исходная концентрация мономера 2.0 моль/л, температура минус 78 °С). Расчет содержания терминальных звеньев в полидиенах проводился по данным ^{13}C ЯМР-спектров по методикам, представленных в работах [102, 103]. Как видно из данных таблиц 3.5 и 3.20, суммарные содержания концевых хлораллильных звеньев в полибутадиене более, чем в два раза выше, чем в полиизопрене, при сравнении результатов для полимеров, синтезированных при приблизительно одинаковых конверсиях мономеров. Это свидетельствует о значительно более высокой вероятности протекания реакции передачи растущей цепи на АГ в процессе катионной полимеризации бутадиена, по сравнению с аналогичным процессом для изопрена. Вероятной причиной этого различия может являться более низкая стабильность макрокатиона полибутадиена в составе активного центра полимеризации (схема 3.4), что обуславливает более высокую вероятность передачи растущей цепи на третичный АГ. Важно отметить более высокую ненасыщенность макромолекул полибутадиена, по сравнению с полиизопреном при одинаковых выходах полимера (табл.3.5 и 3.20). Одной из причин наблюдаемой разницы в значениях ненасыщенности полидиенов является более высокое содержание концевых хлораллильных звеньев в полибутадиене, в структуре которых всегда содержится двойная связь, то есть концевые звенья полидиенов всегда характеризуются 100 мол.% ненасыщенностью.

Что касается строения полидиенов, синтезированных на системах АОС – вторичные АГ, то характерной чертой таких полимеров является

чрезвычайно низкое содержание концевых хлораллильных звеньев. Действительно, как показано на рисунках 3.16, 3.18, 3.27 и 3.30, характеристические сигналы атомов углерода в концевых хлораллильных звеньях практически отсутствуют на «стандартных» ^{13}C ЯМР-спектрах поли-1,3-диенов, что говорит о содержании таких звеньев в полидиенах на уровне 0.1 мол.%. Поэтому для их идентификации использовались ^{13}C ЯМР-спектры с T_2-фильтром, позволяющие многократно увеличить интенсивность спектральных сигналов атомов углерода в терминальных звеньях макромолекул [108, 111, 112]. Таким образом, вторичные АГ в сочетании с АОС являются относительно активными инициаторами процесса катионной полимеризации 1,3-диенов, но при этом характеризуются чрезвычайно низкой активностью в реакциях передачи растущей цепи на АГ. Это приводит к изменению кинетического профиля реакции катионной полимеризации 1,3-диенов, по сравнению с аналогичным с использованием систем АОС – третичные АГ. Например, при катионной полимеризации бутадиена на системе $AlEt_2Cl$ – ТБХ 95-100 мас.% уровень выхода полибутадиена достигается за 30-60 минут процесса (табл.3.1). В случае полимеризации бутадиена на системе $AlEt_2Cl$ – ИПХ в идентичных условиях скорость реакции полимеризации резко уменьшается после достижения 60 мас.% уровня выхода полимера и далее процесс полимеризации практически прекращается (табл.3.6, рис.3.6, зависимость *1*). Наблюдаемое резкое снижение скорости процесса полимеризации, по-видимому, обуславливается чрезвычайно низкой скоростью регенерации активных центров полимеризации в случае использования системы $AlEt_2Cl$ – ИПХ, о чем свидетельствует аномально низкая интенсивность сигналов атомов углерода концевых хлораллильных звеньев в синтезированном полибутадиене (рис.3.16 и 3.18).

3.4.4 Стадия передачи растущей цепи на двойную связь полидиена

Как показано в разделе 1, характерной чертой практически всех полимеров 1,3-диенов, синтезированных методом катионной полимеризации,

является пониженная ненасыщенность и разветвленный характер полимерных цепей полидиенов [10, 12, 19, 34]. При этом, согласно данным работы [95], формирование разветвленных макромолекул в процессе катионной полимеризации изопрена на системе $TiCl_4$ – ТБХ начинается на самых ранних стадиях процесса полимеризации, а степень ветвленности макромолекул значительно увеличивается с ростом конверсии мономера. Механизмы реакции передачи растущей цепи на двойную связь полимера достаточно подробно изучен в литературе на примере процессов полимеризации изопрена под действием инициирующих систем $TiCl_4$ – ТБХ [94], $TiCl_4$ – CF_3COOH [73] и др. Для изучаемых процессов катионной полимеризации 1,3-диенов под действием инициирующих систем АОС – АГ предполагаемый механизм реакции передачи растущей цепи на двойную связь полимера представлен на схеме 3.6 на примере процесса катионной полимеризации бутадиена под действием систем на основе $AlEt_2Cl$.

Взаимодействие макрокатиона растущей полимерной цепи **B** с двойной связью другой макромолекулы **C** приводит к формированию макрокатиона **D**, который в присутствии мономера образует разветвленные макромолекулы **E** и **F** (схема 3.6). Как показано в табл.3.1 и 3.6 значительный рост значений M_w и M_w/M_n полибутадиена наблюдается при высоких конверсиях мономера. Это объясняется значительным увеличением вероятности протекания реакции взаимодействия растущей полимерной цепи с двойной связью полимера при уменьшении текущей концентрации мономера в реакционной массе [93-96], что приводит к формированию частично сшитых макромолекул **G**. Последняя реакция объясняет наблюдаемое значительное увеличение содержания высокомолекулярной фракции в составе полибутадиена при высоких конверсиях мономера (рис.3.2, хроматограмма *3*).

Как показано в разделе 3.1.4.2 (рис.3.16 и 3.17) в макромолекулах полибутадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$ – ИПХ, наряду с начальными изопропильными звеньями (структура НБ V), обнаружено незначительное количество начальных звеньев, образующихся в результате

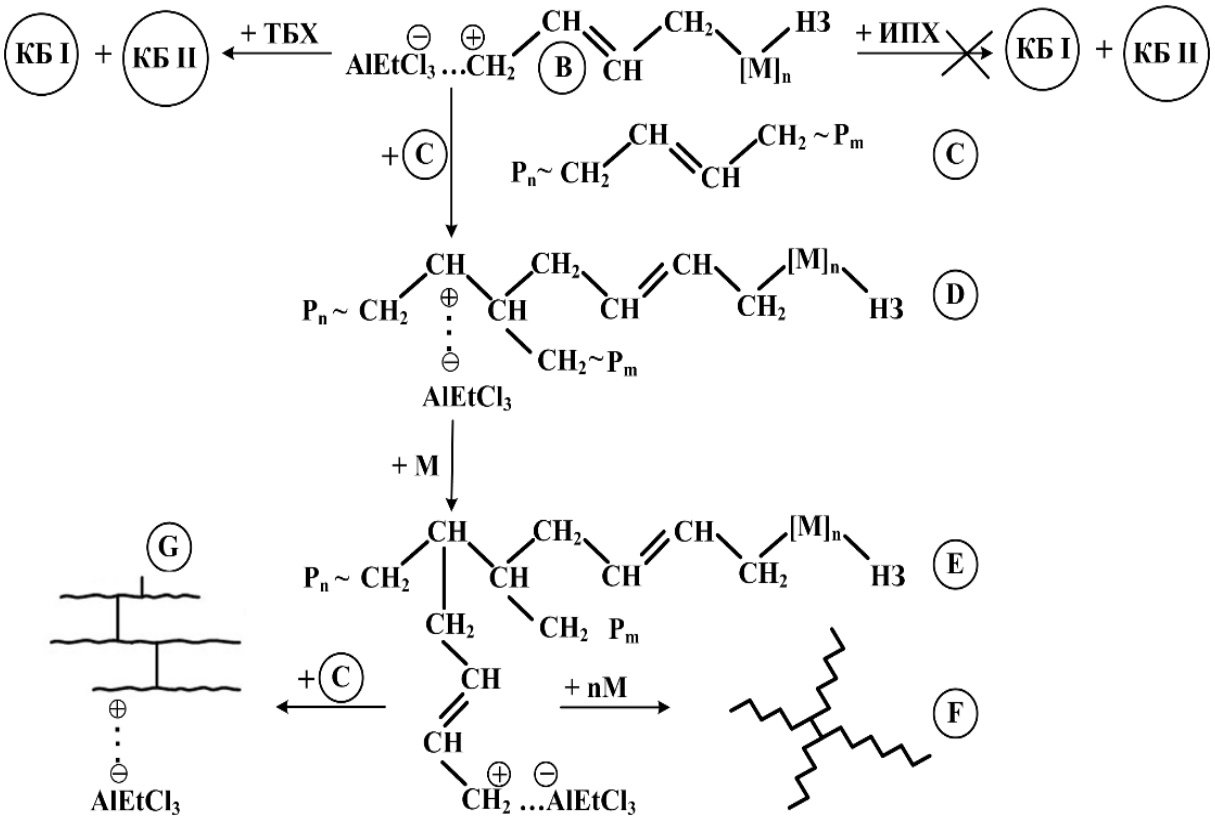


Схема 3.6 – Предполагаемый механизм реакции передачи растущей цепи на двойную связь полимера на примере катионной полимеризации бутадиена под действием систем $AlEt_2Cl$ – ТБХ и $AlEt_2Cl$ – ИПХ. НЗ = ^{t}Bu или ^{i}Pr, M – бутадиен, B – макрокатион растущей полимерной цепи полибутадиена (см. схема 3.4), C – макромолекула полибутадиена.

инициирования реакции полимеризации бутадиена протоном (структура НБ VI). Наиболее вероятно образование начальных звеньев со структурой НБ VI можно объяснить протеканием реакции передачи растущей цепи на двойную связь полимера с образованием разветвленных макромолекул и элиминированием протона. Указанная реакция подробно изучена в литературе на примере процесса катионной полимеризации изопрена под действием системы $TiCl_4$ – CF_3COOH [73]. Для изучаемого процесса полимеризации бутадиена на системе $AlEt_2Cl$ – ИПХ предполагаемый механизм реакции представлен на схеме 3.7.

В результате реакции образуется «мертвая» разветвленная макромолекула **H** и ионная пара **b**, которая в присутствии бутадиена формирует

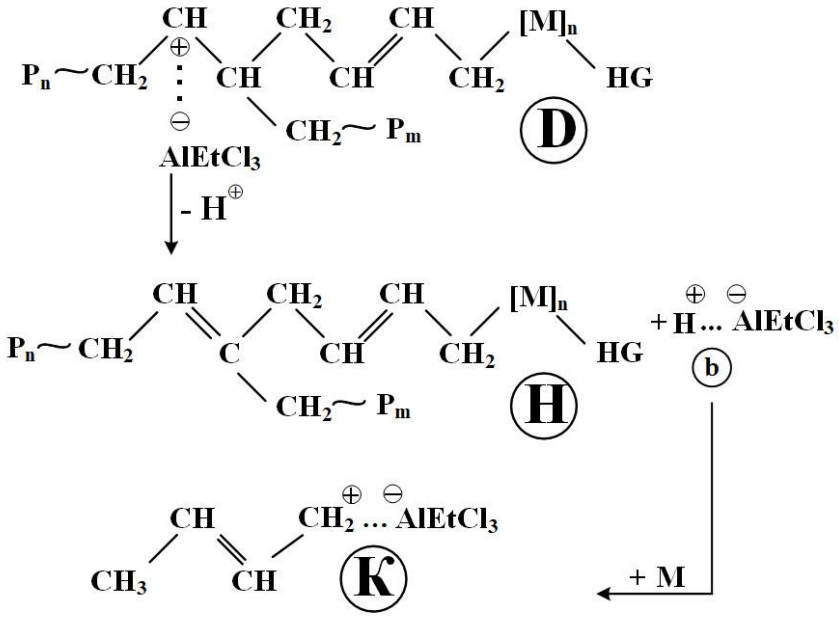


Схема 3.7 – Предполагаемый механизм реакции передачи растущей цепи на двойную связь полимера с элиминированием протона на примере процесса катионной полимеризации бутадиена на системе $AlEt_2Cl$ – ИПХ. HG = ^{i}Pr, M – бутадиен.

активный центр полимеризации **К** (схема 3.7). Последующий процесс полимеризации бутадиена на активном центре **К** приводит к образованию макромолекул с начальным «протонным» звеном.

Важно отметить, что реакции передачи растущей цепи на АГ и на двойную связь полимера, представленные на схемах 3.5-3.7, являются конкурирующими и протекают одновременно в течении всего процесса полимеризации. Действительно, с ростом выхода полибутадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$ – ТБХ, наблюдается одновременное уменьшение ненасыщенности полимера, увеличение значений M_w и M_w/M_n, а также увеличение содержания концевых хлораллильных звеньев (табл.3.1, 3.5, 3.6). При снижении исходного соотношения ТБХ к $AlEt_2Cl$ (табл.3.2) уменьшается вероятность протекания реакции передачи растущей цепи на ТБХ и, соответственно, увеличивается вероятность протекания реакции передачи цепи на двойную связь полимера (схема 3.6). Это приводит к резкому увеличению значений M_w и M_w/M_n и последующему формированию НФ в составе полибутадиена за счет сшивки наиболее высокомолекулярных макромолекул (табл.3.2, рис. 3.2, хроматограмма *4*).

Другим примером взаимосвязи реакций передачи растущей цепи на АГ и двойную связь полимера является процесс полимеризации бутадиена при замене ТБХ на ИПХ в инициирующей системе на основе $AlEt_2Cl$. Это приводит к значительному уменьшению вероятности протекания реакции передачи растущей цепи на АГ, что подтверждается данными ЯМР-спектроскопии (рис.3.16). Соответственно значительно повышается вероятность протекания реакции передачи растущей цепи на двойную связь полибутадиена что приводит к значительному уменьшению ненасыщенности полибутадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$ – ИПХ, по сравнению с полибутадиеном, полученном на системе $AlEt_2Cl$ – ТБХ в аналогичных условиях (табл.3.6 и 3.10).

Таким образом, изменение природы и исходной концентрации АГ в системе позволяет контролировать ненасыщенность и, соответственно, физико-химические свойства «катионного» полибутадиена.

Интересно рассмотреть влияние природы мономера на реакцию передачи растущей цепи на двойную связь полидиена. При полимеризации бутадиена и изопрена в идентичных условиях на системах АОС – третичные АГ значения ненасыщенности получаемых полимеров изопрена всегда существенно ниже, чем полимеров бутадиена (табл.3.5, 3.10, 3.17, 3.20). Например, полибутадиен, полученный при исходной концентрации мономера 2.0 моль/л на системе $AlEt_2Cl$ – ТБХ с выходом 91.3 мас.%, имеет ненасыщенность 58 мол.% (табл.3.10). С другой стороны, полиизопрен, синтезированный в аналогичных условиях с выходом 93.4 мас.% характеризуется существенно более низкой ненасыщенностью – 43 мол.% (табл.3.17). Это свидетельствует о более высокой реакционной способности двойной связи основной полимерной цепи полиизопрена в реакциях передачи растущей цепи на полимер, по сравнению с двойной связью полибутадиена. Именно поэтому полимеры бутадиена, синтезированные на системе $AlEt_2Cl$ – ТБХ, представляют собой вязкие жидкости с относительно высокой ненасыщенностью (55-64 мол.%) и низкой (минус 30 °С) температурой

стеклования (табл.3.10). Напротив, полимеры изопрена, синтезированные в идентичных условиях характеризуются значительно более низкой ненасыщенностью (41-48 мол.%) и, соответственно, значительно более высокой температурой стеклования (56-60 °С).

Другим ярким примером влияния природы 1,3-диена на характеристики получаемых полимеров является полученные результаты по реакции полимеризации бутадиена, изопрена и пентадиена на системах $AlEt_2Cl$ – вторичные АГ. Так, полимеризация бутадиена под действием системы $AlEt_2Cl$ – ИПХ (табл.3.6) приводит к получению полностью растворимых твердых термопластичных полимеров с низкой ненасыщенностью (40-46 мол.%) и высокой температурой стеклования (56-66 °С) и размягчения (138-184 °С). Аналогичные твердые полимеры получены при полимеризации пентадиена в идентичных условиях (табл.3.30 и 3.31), однако синтезированные полипентадиены характеризуются заметно более высокой ненасыщенностью (59-63 мол.%) и более низкой температурой размягчения (84-91 °С). Напротив, при полимеризации изопрена на системе $AlEt_2Cl$ – ИПХ независимо от соотношения компонентов инициирующей системы при достижении 70-75 мас.% уровня выхода полимеров были получены сшитые нерастворимые полимеры (табл.3.23). Следовательно, при полимеризации 1,3-диенов под действием систем АОС – вторичные АГ наиболее высокая реакционная способность двойной связи в реакции передачи растущей цепи на полимер также зафиксирована для двойной связи основной полимерной цепи полиизопрена, а наиболее низкая для двойной связи полипентадиена.

Таким образом, по реакционной способности двойных связей вступать в реакцию передачи растущей цепи на полимер полидиены можно расположить в следующий ряд:

полиизопрен > полибутадиен > полипентадиен.

Выявленная зависимость является симбатной зависимости скорости полимеризации изученных 1,3-диенов под действием инициирующих систем АОС – вторичные АГ (см. раздел 3.4.2). Следовательно, логично

предположить, что одной из причин более низкой активности изопрена в реакциях катионной полимеризации под действием систем АОС – третичные АГ является более высокая вероятность протекания реакции передачи растущей цепи на двойную связь полиизопрена, в результате которой уменьшается вероятность протекания реакции передачи на третичный АГ с регенерацией активного центра полимеризации (табл.3.5 и 3.20).

3.5 Практические аспекты работы

3.5.1 Пленкообразующие свойства синтезированных низкомолекулярных полимеров бутадиена

Значительное количество выпускаемых в промышленности низкомолекулярных полибутадиенов используется в лакокрасочной промышленности для получения лаков и эмалей «холодной» (20°С) и «горячей» (65-150°С) сушки [4]. В этой связи были изучены пленкообразующие свойства образца низкомолекулярного полибутадиена, синтезированного на инициирующей системе $AlEt_2Cl$–ТБХ (табл.3.1), с показателями, представленными в таблице 3.33.

Таблица 3.33 – Характеристики и пленкообразующие свойства низкомолекулярных полибутадиенов, синтезированных на различных каталитических системах (к.с.)

Полибутадиен	Молекулярные характеристики			Микроструктура, мол.%			[1] Время высыхания до степени 3 при 20°С, час
	H_c, мол.%	$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	1,4-*транс*	1,4-*цис*	1,2-	
1. «Катионный» полибутадиен (к.с. $AlEt_2Cl$–ТБХ)	50	3.1	19.7	80	0	20	[2] 24
2. «Катионный» полибутадиен (к.с. $TiCl_4$–ТБХ)	75	2.4	11.0	81	0	19	60
3. «Анионный» полибутадиен марки Бутарез-25	99	1.3	2.5	36	16	48	60

[1]Композиция: 60% полибутадиена, 5% сиккатива ЖК-1 и 35% растворителя. [2] Прочность пленки при изгибе через 24 час – 1 мм.

Для сравнения в таблице 3.33 приведены характеристики и пленкообразующие свойства низкомолекулярного полибутадиена, синтезированного на инициирующей системе $TiCl_4$–ТБХ по методике работы [93], а также импортный низкомолекулярный полибутадиен марки «Бутарез-25», полученного на анионных катализаторах.

Как видно из данных таблицы 3.33, полибутадиен, синтезированный на системе $AlEt_2Cl$–ТБХ, характеризуется наиболее высокой скоростью высыхания пленки покрытия (24 час), что соответствует требованиям к большинству лакокрасочных материалов «холодной» сушки [4]. Полибутадиен, полученный на известной катионной инициирующей системе $TiCl_4$–ТБХ, характеризуются более высокой ненасыщенностью (75 мол.%) и по скорости высыхания значительно уступает полибутадиену, синтезированному на инициирующей системе $AlEt_2Cl$–ТБХ (табл.3.33). «Анионный» полибутадиен марки «Бутарез-25» характеризуется практически 100 мол.% ненасыщенностью, что свидетельствует об отсутствии в его составе разветвленных макромолекул и также характеризуется невысокой скоростью высыхания (табл.3.33).

Известно, что процесс пленкообразования, заключающийся в переходе низкомолекулярного полимера в тонких пленках из жидкого в твердое стеклообразное состояние, протекает в результате окисления пленок покрытий на воздухе с формированием сшитого сетчатого полимера [4]. Логично предположить, что высокая скорость высыхания «катионного» полибутадиена, синтезированного на каталитической системе $AlEt_2Cl$–ТБХ, объясняется наиболее высоким содержанием в его составе разветвленных и частично сшитых макромолекул. Об этом свидетельствует 50 мол.% остаточная ненасыщенность данного образца полибутадиена, что значительно ниже, чем ненасыщенность других образцов полибутадиена, представленных в табл.3.33.

3.5.2 Использование синтезированных термопластичных полимеров изопрена в получении полимерных герметиков марки М 10.4.4 на основе бутилкаучука

На опытных установках НТЦ ООО «Газпром нефтехим Салават» с использованием инициирующей системы на основе диэтилалюминийхлорида была выпущена опытная партия термопластичного полимера изопрена в количестве 5 кг (см. Акт о выпуске опытной партии, приложение №1). Полученный полимер характеризовался следующими показателями:

1) молекулярные характеристики: M_n=2700, M_w=9100, M_w/M_n=3.4;
2) ненасыщенность по ^{13}C ЯМР-спектру: 43 мол.% от теоретической;
3) плотность: 0,95 г/см^3;
4) температура стеклования по методу ДСК: 60°С;
5) температура размягчения по методу КиШ: 120ºС;
6) цвет по шкале Гарднера: 1 ед.;
7) кислотное число по ГОСТ 10858-77: 1 мг КОН/г полимера.

На предприятии ООО «Производственное объединение «Герметекс» (г. Сызрань) выпущена опытная партия полимерной композиции М 10.4.4 для производства рулонных кровельных материалов марки «Герметекс», в которой в качестве тиксотропного компонента, вместо импортной алифатической углеводородной смолы (АУС) марки «Hikorez C-1100» производства фирмы «Kolon Plastics» (Южная Корея), был использован термопластичный полимер изопрена, полученный на опытных установках НТЦ ООО «Газпром нефтехим Салават» (см. Акт испытаний, приложение №1).

В таблице 3.34 приведены показатели качества контрольной полимерной композиции М 10.4.4, выпущенной по стандартной рецептуре с использованием АУС «Hikorez C-1100» и опытной партии полимерной композиции М 10.4.4, полученной с применением твердого термопластичного «катионного» полиизопрена, полученного по технологии, разработанной в институте экологии Волжского бассейна РАН–филиал Самарского НЦ РАН (г. Тольятти). Результаты проведенных испытаний показали, что опытная партия

полимерной композиции М 10.4.4, приготовленной с использованием термопластичного полиизопрена, по физико-химическим и физико-механическим показателям полностью удовлетворяют требованиям нормативно-технической документации и имеет некоторое преимущество по показателю «прочности связи с металлом при отрыве», по сравнению с контрольной полимерной композицией М 10.4.4, полученной с использованием алифатической смолы «Hikorez C-1100».

Таблица 3.34 – Характеристики полимерных композиций на основе бутилкаучука с использованием АУС «Hikorez C-1100» и термопластичного «катионного» полиизопрена

Показатели композиций	Контрольная композиция с использованием АУС «Hikorez C-1100»	Опытная композиция с использованием «катионного» полиизопрена
1. Плотность, кг/м^3	1570	1520
2. Пенетрация, мм	7,5	6,0
3. Водопоглощение, мас.%	0,1	0,1
4. Прочность связи с бетоном при отрыве, кг/см^2	0, 47	0,47
5. Прочность связи с металлом при отрыве, кг/см^2	0,41	0,55

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлена возможность получения растворимых твердых термопластичных полимеров с высокими температурами стеклования и размягчения в ходе реакции катионной полимеризации сопряженных диенов под действием АОС в сочетании с алифатическими АГ.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что катионная полимеризация 1,3-диенов под действием инициирующих систем, состоящих из $AlEt_3$, $AlEt_2Cl$ или $AlEtCl_2$ в сочетании с третичными АГ протекает с высокой скоростью и выходом полимера в широком интервале температур от минус 78 до 20 °С с образованием растворимых полидиенов, характеризующихся преимущественно 1,4-*транс*-структурой основной полимерной цепи и пониженной ненасыщенностью. Показано, что начальными звеньями макромолекул полидиенов являются углеводородные фрагменты инициаторов полимеризации (АГ), а концевые звенья представляют собой хлор- или бромаллильные группы, образующиеся в результате реакции передачи растущей цепи на АГ.

2. Впервые обнаружена реакция инициирования катионной полимеризации 1,3-диенов вторичными АГ в сочетании с $AlEt_3$, $AlEt_2Cl$ или $AlEtCl_2$, которая обеспечивает протекание полимеризации 1,3-диенов с высокой скоростью при температурах 20 °С. Установлено, что в одинаковых условиях изученные 1,3-диены по активности в процессах полимеризации на системах АОС – вторичные АГ располагаются в следующий ряд:

пентадиен > бутадиен > изопрен.

3. Экспериментально установлен механизм инициирования катионной полимеризации бутадиена под действием системы $AlEt_2Cl$–изобутилхлорид, включающий стадию изомеризации изобутильного катиона в *трет*-

бутильный, который и является фактическим инициатором процесса полимеризации.

4. Показано, что во всех изученных процессах с ростом продолжительности катионной полимеризации 1,3-диенов наблюдается значительное увеличение значений M_w и M_w/M_n полидиенов при одновременном снижении их ненасыщенности, что связано с протеканием реакции передачи растущей цепи на двойную связь полидиена с образованием разветвленных макромолекул. Обнаружено, что по реакционной способности двойных связей вступать в реакцию передачи растущей цепи на полимер полидиены располагаются в следующий ряд:

полиизопрен > полибутадиен > полипентадиена.

5. Обнаружено, что целенаправленное снижение в ходе процесса полимеризации ненасыщенности полибутадиена или полиизопрена до уровня 40-45 мол.% и полипентадиена до уровня 59-63 мол.% обеспечивает получение растворимых твердых термопластичных полимеров с высокими температурами стеклования и размягчения. Показано, что изменение природы АГ и соотношения АГ к АОС в инициирующей системе является эффективным способом регулирования молекулярных параметров, ненасыщенности и физико-химических характеристик полидиенов.

6. Установлено, что синтезированные в настоящей работе полимеры бутадиена являются перспективными компонентами лакокрасочных материалов. Выпущена опытная партия твердого термопластичного полиизопрена, которая успешно испытана в качестве заменителя импортной АУС «Hikorez C-1100» при получении полимерных герметиков на основе бутилкаучука.

Список литературы

1. Монаков Ю.Б. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов / Ю.Б. Монаков, Г.А. Толстиков. – Москва: Наука, 1990. – 211 с.

2. Mark J.E. Science and Technology of Rubber / J.E. Mark, B. Erman, F.R. Eirich. – Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2005. – 762 p.

3. Holden G. Thermoplastic Elastomers / G. Holden, H.R. Kricheldorf, R.P. Quirk. – Munich: Hanser Publisher, 2004. – 718 p.

4. Могилевич М.М. Жидкие углеводородные каучуки / М.М. Могилевич, Б.С. Туров, Ю.Л. Морозов, Б.Ф. Уставщиков. – Москва: Химия, 1983. – 200 с.

5. Долгоплоск Б.А. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации / Б.А. Долгоплоск, Е.И. Тинякова. – Москва: Наука, 1985. – 534 с.

6. Васильев В.А. Отечественные промышленные стереорегулярные каучуки. Исследования и разработки / В.А. Васильев, И.Ш. Насыров. – Уфа: Башкирская энциклопедия, 2018. – 288 с.

7. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – Москва: Мир, 1978. – 430 с.

8. Kennedy J.P. Carbocationic Polymerization / J.P. Kennedy, E. Marechal. – New York: John Willey & Sons, 1982. – 510 p.

9. Matyjaszewski K. Mechanistic Aspects of Cationic Polymerization of Alkenes. Cationic Polymerizations: mechanisms, synthesis, and applications / K. Matyjaszewski, C. Pugh. – New York: Marcel Dekker, 1996. – 768 p.

10. Розенцвет В.А. Катионная полимеризация сопряженных диенов / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, Ю.Б. Монаков. – Москва: Издательство Наука, 2011. –178 с.

11. Агаянц И.М. Пять столетий каучука и резины / И.М. Агаянц. – Москва: Модерн-А, 2002. – 432 с.

12. Ouardad S. Polyisoprene synthesized via cationic polymerization: State of the art / S. Ouardad, A. Deffieux, F. Peruch // Pure and Applied Chemistry. – 2012. – V. 84. – №. 10. – P. 2065-2080.

13. Зелинский Н. Д. Некоторые наблюдения о полимеризации бутадиена, изопрена, диметилбутадиена и циклогексадиена / Н. Д. Зелинский, Я. И. Денисенко, М. С. Эвентова, С. И. Хромов // Синтетический каучук. – 1933. – №.4. – С. 11–14.

14. Marvel C.S. Cationic Polymerization of Butadiene and Copolymerization of Butadiene and Styrene / C.S. Marvel, R. Gilkey, C.R. Morgan // J. Polym. Sci. – 1951. – V. 6. – №. 4. – P. 483–502.

15. Ferington T. E. Study of the structures of butadiene polymers produced on initiation by Lewis acids / T. E. Ferington, A. V. Tobolsky // Journal of Polymer Science. – 1958. – V. 31. – P. 25-33.

16. Gaylord N.G. Cyclo-and cyclized diene polymers. I. Polymerization of conjugated dienes to ladder cyclo-polymers with complex catalysts / N. G. Gaylord, I. Kossler, M. Stolka, J. Vodehnal // Journal of Polymer Science Part A: General Papers. – 1964. – V. 2. – №. 9. – P. 3969-3985.

17. Gaylord N.G. Cyclo-and Cyclized Diene Polymers. XVIII. Microstructure and Mechanism of Cyclopolymerization of Isoprene and Butadiene with $C_2H_5AlCl_2$ + $TiCl_4$ Catalyst / N. G. Gaylord, I. Kossler, M. Stolka // Journal of Macromolecular Science – Chemistry. – 1968. – V. 2. – №. 2. – P. 421-446.

18. Gaylord N.G. Cyclo-and Cyclized Diene Polymers. XIX. Polymerization of Butadiene with the $C_2H_5AlCl_2$ + $TiCl_4$ Catalyst / N. G. Gaylord, I. Kossler, M. Stolka // Journal of Macromolecular Science – Chemistry. – 1968. – V. 2. – №. 6. – P. 1105-1119.

19. Тинякова Е.И. Катионная активность компонентов комплексных катализаторов / Е.И. Тинякова, Т.Г. Журавлева, Т.Н. Куреньгина // Докл. АН СССР. – 1962. – Т. 144. – № 3. – С. 592–595.

20. Tanaka Y. Determination of cyclicity in cyclized polybutadiene by ^{1}H-NMR / Y. Tanaka, H. Sato, I. G. Gonzalez // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. – 1979. – V. 17. – №. 9. – P. 3027-3029.

21. Whitby G.S. Studies of Polymers and Polymerization: IV. Observations on the Polymerization of Isoprene and 2, 3-dimethyl-butadiene-1, 3 / G.S. Whitby, R.N. Crozier // Canadian Journal of Research. – 1932. – V. 6. – №. 2. – P. 203-225.

22. Thomas C.A. Synthetic Resins from Petroleum Hydrocarbons / C.A. Thomas, W.H. Carmody // Industrial & Engineering Chemistry. – 1932. – V. 24. – №. 10. – P. 1125-1128.

23. Thomas C.A. Polymerization of diolefins with olefins. I. Isoprene and Pentene-2 / C.A. Thomas, W.H. Carmody // Journal of the American Chemical Society. – 1932. – V. 54. – №. 6. – P. 2480-2484.

24. Thomas C.A. Polymerization of Diolefins with Olefins. II. Function of Pentene-2 in the Polymerization of Isoprene / C.A. Thomas, W.H. Carmody // Journal of the American Chemical Society. – 1933. – V. 55. – №. 9. – P. 3854-3856.

25. Kossler I. Cyclopolymerization of isoprene in the presence of $AlC_2H_5Cl_2$ / I. Kossler, M. Stolka, K. Mach // Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia. – 1963. – V. 4. – №. 2. – P. 977-985.

26. Matyska B. Cyclo-and cyclized diene polymers. V. Cyclopolymerization of isoprene with a titanium tetrachloride-ethylaluminum dichloride catalyst / B. Matyska, K. Mach, J. Vodehnal // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 1965. – V. 30. – №. 8. – P. 2569-2581.

27. Gaylord N.G. Cyclo-and cyclized diene polymers. XII. Cationic polymerization of isoprene / N.G. Gaylord, B. Matyska, K. Mach // Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry. – 1966. – V. 4. – №. 10. – P. 2493-2511.

28. Gaylord N.G. Cyclo-and cyclized diene polymers. XVI. Nature of the active species and a proposed mechanism of cyclopolymerization of isoprene with catalysts containing ethylaluminum halides / N.G. Gaylord, I. Kössler, B. Matyska // Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry. – 1968. – V. 6. – №. 1. – P. 125-135.

29. Gaylord N.G. Cyclo-and cyclized diene polymers. XX. Cyclopolymerization of isoprene by friedel-crafts halides in nitrobenzene in the

absence of cocatalyst / N.G. Gaylord, M. Svestka // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters. – 1969. – V. 7. – №. 1. – P. 55-58.

30. Gaylord N.G. Cyclo-and cyclized diene polymers. XXI. Polymerization of isoprene by stable carbonium ion salt catalysts / N.G. Gaylord, M. Svestka // Journal of Macromolecular Science – Chemistry. – 1969. – V. 3. – №. 5. – P. 897-909.

31. Matyska B. Cyclo-and Cyclized Diene Polymers. XXII. Kinetics of Cyclopolymerization of Isoprene with $C_2H_5AlCl_2 + TiCl_4$ Catalyst / B. Matyska, H. Antropiova, M. Svestka // Journal of Macromolecular Science – Chemistry. – 1970. – V. 4. – №. 7. – P. 1529-1547.

32. Matyska B. Cationic polymerization of isoprene: Initiation by complexes of titanium chloride with halogenoacetic acids / B. Matyska, L. Petrusova, K. Mach // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 1979. – V. 44. – №. 4. – P. 1262-1272.

33. Richardson W.S. Infrared examination of various polyisoprenes / W.S. Richardson, A. Sacher // Journal of Polymer Science. – 1953. – V. 10. – №. 4. – P. 353-370.

34. Richardson W.S. The microstructure of diene polymers. III. Polyisoprenes and polybutadienes prepared with cationic catalysts / W.S. Richardson // Journal of Polymer Science. – 1954. – V. 13. – №. 70. – P. 325-328.

35. Kossler I. Infrared analysis of polyisoprene. I. Solutions / I. Kossler, J. Vodehnal // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 1964. – V. 29. – №. 10. – P. 2419-2427.

36. Vodehnal J. Infrared analysis of polyisoprene. II. Insoluble samples / J. Vodehnal, I. Kossler // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 1964. – V. 29. – №. 10. – P. 2428-2435.

37. Drahoradova E. NMR study of the structure of cationically polymerized polyisoprene / E. Drahoradova, D. Doskocilova, B. Matyska // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 1971. – V. 36. – №. 3. – P. 1301-1311.

38. Kaszas G. New thermoplastic elastomers of rubbery polyisobutylene and glassy cyclopolyisoprene segments / G. Kaszas, J.E. Puskas, J.P. Kennedy // Journal of applied polymer science. – 1990. – V. 39. – №. 1. – P. 119-144.

39. Gaylord N.G. Cyclopolymerization of conjugated dienes / N.G. Gaylord // Pure and Applied Chemistry. – 1970. – V. 23. – №. 2-3. – P. 305-326.

40. Егоричева С.А. Катионная олигомеризация пиперилена, катализируемая четыреххлористым титаном / С.А. Егоричева, В. А. Розенцвет, Б.И. Пантух // Производство СК, шин и РТИ. – 1985. – №. 11. – С. 7-12.

41. Розенцвет В.А. Особенности катионной олигомеризации пиперилена в среде олигопипериленового каучука / В.А. Розенцвет, С.А. Егоричева, Ж.А. Матвеева // Производство СК, шин и РТИ. – 1987. – №. 4. – С. 8-12.

42. Rozentsvet V.A. Molecular parameters of cationic polypiperylene / V.A. Rozentsvet, V.G. Kozlov // Journal of Applied Polymer Science. – 1992. – V. 51. – №. 51. – P. 183-193.

43. Розенцвет В.А. Некоторые закономерности полимеризации пиперилена / В.А. Розенцвет, З.Г. Шамаева, В.Г. Козлов // Производство и использование эластомеров. – 1991. – №2. – С. 6-8.

44. Розенцвет В.А. Влияние добавок ацетона на полимеризацию пиперилена на каталитической системе $TiCl_4$–H_2O / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2004. – Т. 6. – №. 2. – С. 350-353.

45. Егоричева С.А. Молекулярные характеристики олигопиперилена, полученного катионной полимеризацией / С.А. Егоричева, В.А. Розенцвет, Б.И. Пантух // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1985. – №1. С. 12-13.

46. Mildenberg R. Hydrocarbon resins / R. Mildenberg, M. Zander, G. Collin. – New York: John Wiley & Sons, 2008. – 175 p.

47. Zohuriaan-Mehr M.J. Petroleum resins: an overview / M.J. Zohuriaan-Mehr, H. Omidian // Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews. – 2000. – V. 40. – №. 1. – P. 23-49.

48. Платэ Н.А. Основы химии и технологии мономеров / Н.А. Платэ, Е.В. Сливинский. – Москва: Наука, 2002. – 696 с.

49. Кирпичников П.А. Химия и технология синтетического каучука / П.А. Кирпичников, Л.А. Аверко-Антонович, Ю.А. Аверко-Антонович. – Москва: КолосС, 1987. – 424 с.

50. Лившиц Р.М. Заменители растительных масел в лакокрасочной промышленности / Р.М. Лившиц, Л.А. Добровинский. – Москва: Химия, 1987. – 160 с.

51. Краузе В.П. О полимеризации пиперилена / В.П. Краузе, К.Н. Чарская, В.В. Корчмарек // Синтетический каучук. – 1936. – № 7-8. – С. 3-19.

52. Денисова Т.Т. Катионная полимеризация пентадиена-1,3 / Т.Т. Денисова, И.А. Лившиц, Е.Р. Герштейн // Высокомолекулярные соединения. – 1974. – Т. 16. – №. 4. – С.880-885.

53. Peng Y.X. Cationic polymerization of 1,3-pentadiene in the presence of alkyl halides / Y.X. Peng, J.L. Liu, H.S. Dai // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1995. – V. 33. – №. 12. – P. 2087-2090.

54. Peng Y.X. Cationic polymerization of 1,3-pentadiene in the presence of arenes / Y.X. Peng, J.L. Liu, L.F. Cun // Polymer Bulletin. – 1995. – V. 35. – P. 393-397.

55. Peng Y.X. Effect of allylic halides on cationic polymerization of 1,3-pentadiene / Y.X. Peng, Y.J. Dong, J.L. Liu // Polymer Bulletin. – 1996. – V. 36. – P. 443-447.

56. Peng Y.X. Effect of benzylic halides on cationic polymerization of 1,3-pentadiene / Y.X. Peng, Y.J. Dong, J.L. Liu // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1996. – V. 34. – №. 9. – P. 1815-1818.

57. Peng Y.X. Cationic polymerization of 1,3-pentadiene with $(CH_3)_3SiCl/AlCl_3$ / Y.X. Peng, W.M. Shi // Polymer Bulletin. – 1996. – V. 37. – P. 149-153.

58. Shi W.M. $(CH_3)_3SiBr/AlCl_3$ induced cationic polymerization of 1, 3-pentadiene / W.M. Shi, Y.X. Peng // Polymer Bulletin. – 1998. – V. 40. – P. 21-26.

59. Kennedy J.P. Olefin Polymerizations and Copolymerizations with Aluminum Alkyl-Cocatalyst Systems. IV. The Polymerization of Styrene / J.P. Kennedy // Journal of Macromolecular Science—Chemistry. – 1969. – V. 3. – №. 5. – P. 861-883.

60. Priola A. Reactions at low temperature of $AlEt_3$ or ethyl-aluminum-chlorides with Me_3CCl and addition of ethylene to cationic species / A. Priola, S. Cesca, G. Ferraris // Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics. – 1972. – V. 160. – №. 1. – P. 41-57.

61. Ceausescu E. Polimeri inferiori ai hidrocarburilor C_5 nesaturate / E. Ceausescu, M. Corciovei, C. Ionita // Materiale Plastice. – 1981. – V. 18. – №1. – P. 5-11.

62. Чаушеску Е. О полимеризации ненасыщенных C_5 углеводородов под действием комплексов хлористого алюминия / Е. Чаушеску, М. Корчевей, Т. Сырбу // Acta Polymerica. – 1983. – С. 34. – P. 690-695.

63. Delfour-Sabater M. Sterically hindered active centres in cationic polymerization: Tertiary aromatic amines in the polymerization of 1,3-pentadiene initiated by aluminum trichloride in non-polar solvent / M. Delfour-Sabater, V. Bennevault-Celton, H. Cheradame // European polymer journal. – 2005. – V. 41. – №. 11. – P. 2761-2769.

64. Delfour M. Cationic polymerization of dienes VII. New electron donors in the polymerization of 1, 3-pentadiene initiated by aluminum trichloride in non-polar solvent / M. Delfour, V. Bennevault-Celton, H.A. Nguyen // European polymer journal. – 2004. – V. 40. – №. 7. – P. 1387-1398.

65. Bin C. Study of the interactions of organic sulfides with active species in the cationic polymerization of 1,3-pentadiene / C. Bin, N. Badi, V. Bennevault-Celton // Polymer Bulletin. – 2004. – V. 51. – P. 343-349.

66. Duchemin F. Cationic polymerization of 1, 3-pentadiene: IV. Initiation by aluminum chloride in an apolar solvent: effect of various electron donors / F. Duchemin, A. Macedo, H. Cheradame // European polymer journal. – 2002. – V. 38. – №. 3. – P. 587-596.

67. Атаманенко О.П. Олигомеризация пиперилена и пипериленовой фракции в присутствии комплексных катализаторов на основе хлористого алюминия / О.П. Атаманенко, Э.М. Нелькенбаум, Ю.Б. Ясман // Нефтехимия. – 1987. – Т. 27. – №1. – С. 87-93.

68. Павлович А.В. Олигомеризация *транс*-пентадиена-1,3 под действием эфиратов изобутилалюминийдихлорида / А.В. Павлович, В.П. Мардыкин, Л.М. Антипин // Вестн. Белорус. Университета. – 1992. – №3-4. – С.103-108.

69. Розенцвет В.А. Кинетика и механизм катионной полимеризации 1,3-пентадиена / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, Н.А. Коровина // Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56. – №. 2. – С. 146-146.

70. Розенцвет В.А. Влияние концентрации мономера на катионную полимеризацию пиперилена в присутствии каталитической системы $TiCl_4$-трихлоруксусная кислота / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2007. – №. 7. – С. 1310-1313.

71. Розенцвет В.А. Влияние температуры на катионную полимеризацию 1,3-пентадиена в присутствии каталитической системы $TiCl_4$ – трихлоруксусная кислоты / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, Н.А. Коровина // Доклады Академии наук. – 2008. – Т. 420. – №. 1. – С. 55-58.

72. Розенцвет В.А. Катионная полимеризация изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4$ – трихлоруксусная кислота / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, Э.Ф. Зиганшина // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2008. – Т. 50. – №. 10. – С. 1770-1776.

73. Rozentsvet V.A. Cationic polymerization of isoprene using $CF_3COOD/TiCl_4$ initiating system: A new view on the polymerization mechanism / V.A. Rozentsvet, V.G. Kozlov, O.A. Stotskaya // European Polymer Journal. – 2018. – V. 103. – P. 11-20.

74. Rozentsvet V.A. A New Insight into the Mechanism of 1, 3-Dienes Cationic Polymerization III: Polymerization of 1,3-Pentadiene with $CF_3COOD/TiCl_4$ Initiating System: Chain-Ends Structure and Kinetics / V.A.

Rozentsvet, V.G. Kozlov, N.A. Korovina // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2014. – V. 215. – №. 12. – P. 1239-1249.

75. Розенцвет В.А. К вопросу о константе скорости роста катионной полимеризации 1,3-диенов / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, Н.А. Коровина // Доклады Академии наук. – 2013. – Т. 450. – №. 3. – С. 309-309.

76. Розенцвет В.А. Катионная полимеризация 1,3-пентадиена в присутствии оксихлорида ванадия / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, Н.А. Коровина // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2010. – Т. 52. – №. 10. – С. 1826-1834.

77. Розенцвет В.А. Катионная полимеризация изопрена под действием окситрихлорида ванадия / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, Э.Ф. Зиганшина // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54. – №. 2. – С. 86-90.

78. Mondal M.A.S., Young R.N. The cationic polymerization of *cis*, *cis*-cycloocta-1,3-diene / M.A.S. Mondal, R.N. Young // European Polymer Journal. – 1971. – V. 7. – №. 5. – P. 523-541.

79. Розенцвет В.А. Синтез катионного поли-1,3-пентадиена под действием комплекса Густавсона / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, Н.А. Коровина // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. – № 9. – С. 1499-1504.

80. Hilt G. A Lewis Acidity Scale in Relation to Rate Constants of Lewis Acid Catalyzed Organic Reactions / G. Hilt, F. Punner, J. Mobus // Europ. J. Org. Chem. – 2011. – V. 30. – P. 5962–5966.

81. Rozentsvet V.A. Molecular Heterogeneity of Cationic Polyisoprene / V.A. Rozentsvet, V.G. Kozlov, E.F. Ziganshina // International Journal of Polymer Analysis and Characterization. – 2009. – V. 14. – № 7. – P. 631-640.

82. Розенцвет В.А. Синтез новых алифатических углеводородных смол на основе изопрена / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, Н.А. Саблина // Нефтехимия. – 2019. Т. 59. – №5. – С.552-559.

83. Puskas J.E. Biomimetic processes. IV. Carbocationic polymerization of isoprene initiated by dimethyl allyl alcohol / J.E. Puskas, C. Peres, F. Peruch, //

Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2009. – V. 47. – №. 8. – P. 2181-2189.

84. Kostjuk S.V. Carbocationic polymerization of isoprene co-initiated by $B(C_6F_5)_3$: an alternative route toward natural rubber polymer analogues? / S.V. Kostjuk, S. Ouardad, F. Peruch // Macromolecules. – 2011. – V. 44. – №. 6. – P. 1372-1384.

85. Ouardad S. Cationation of dimethylallyl alcohols by $B(C_6F_5)_3$ as models of the (Re) initiation reaction in the bio-inspired cationic polymerization of isoprene // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2011. – V. 49. – №. 23. – P. 4948-4954.

86. Ouardad S. Cationic polymerization of isoprene initiated by 2-cyclohexylidene ethanol – $B(C_6F_5)_3$: an insight into initiation and branching reactions / S. Ouardad, T. Lebarbe, A. Deffieux // Polymer Chemistry. – 2013. – V. 4. – №. 2. – P. 407-413.

87. Rozentsvet V.A. Cationic Polymerization of 1,3-Pentadiene Coinitiated by Zinc Halides / V.A. Rozentsvet, V.G. Kozlov, N.A. Korovina // Journal of Applied Polymer Science. – 2013. – V. 128. – №3. – P. 1771-1778.

88. Rozentsvet V.A. Cationic polymerization of isoprene using zinc halides as co-initiators: toward well-defined oligo(isoprene)s under mild conditions / V.A. Rozentsvet, V.G. Kozlov, E.F. Ziganshina // Polymer International. – 2013. – V. 62. – №5. – P. 817-826.

89. Zhu, G. High double bond content of polyisoprene synthesis via cationic polymerization synergistically catalyzed by Tf_2NH-ionic liquids / G. Zhu, L. Wang, J. Kuang, G. Xu, Y. Zhang, Q. Wang // Macromolecules. – 2021. – V. 54. – №10. – P. 6109-6116.

90. Розенцвет В.А. Синтез олигопипериленового каучука СКОП на ванадиевых каталитических системах / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, Н.А. Коровина // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. – №. 11. – С. 1606-1612.

91. Puskas J.E. Biomimetic carbocationic polymerizations III: Investigation of isoprene polymerization initiated by dimethyl allyl bromide / J.E. Puskas, F.

Peruch, A. Deffieux // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2009. – V. 47. – №. 8. – P. 2172-2180.

92. Campbell C.G. Carbocationic copolymerization of isobutylene and 2, 4-dimethyl-1, 3-pentadiene / C.G. Campbell, R.F. Storey // Macromolecules. – 2018. – V. 51. – №. 16. – P. 6430-6439.

93. Розенцвет В. А. Катионная полимеризация бутадиена под действием каталитической системы тетрахлорид титана-*трет*-бутилхлорид / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, Н.А. Саблина // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – №. 8. – С. 1419-1425.

94. Rozentsvet V.A. New insight into the polymerization mechanism of 1, 3-dienes cationic polymerization. IV. Mechanism of unsaturation loss in the polymerization of isoprene / V.A. Rozentsvet, V.G. Kozlov, N.A. Sablina // Polymer Chemistry. – 2017. – V. 8. – №. 5. – P. 926-935.

95. Rozentsvet V.A. The Structure of cationic polyisoprene: branching versus cyclization / V.A. Rozentsvet, V.G. Kozlov, N.A. Korovina // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2016. – V. 217. – №. 16. – P. 1860-1867.

96. Rozentsvet V.A. A New Insight into the Mechanism of 1,3-Dienes Cationic Polymerization I: Polymerization of 1,3-Pentadiene with ^{t}BuCl/$TiCl_4$ Initiating System: Kinetic and Mechanistic Study / V.A. Rozentsvet, V.G. Kozlov, N.A. Korovina // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2013. – V. 214. – №. 23. – P. 2694-2704.

97. Rozentsvet V.A. Structural characterization of polybutadiene synthesized via cationic mechanism / V.A. Rozentsvet, O.A. Stotskaya, V.P. Ivanova // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2018. – V. 56. – №. 4. – P. 387-398.

98. Розенцвет В.А. Особенности определения микроструктуры полиизопрена катионной полимеризации методом ЯМР-спектроскопии / В.А. Розенцвет, А.С. Хачатуров, В.П. Иванова // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – Т. 51. - № 8. – С. 1433-1439.

99. Rozentsvet V.A. Comprehensive structural characterization of polyisoprene synthesized via cationic mechanism / V.A. Rozentsvet, N.A. Korovina, O.A. Stotskaya // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2016. – V. 54. – №. 15. – P. 2430-2442.

100. Розенцвет В.А. Строение фрагментов цепи полипиперилена по спектрам ЯМР ^{13}C высокого разрешения / В.А. Розенцвет, А.С. Хачатуров, В.П. Иванова // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2006. – Т. 48. – №. 6. – С. 939-944.

101. Rozentsvet V.A. A new insight into the mechanism of 1, 3-dienes cationic polymerization. II. Structure of poly (1, 3-pentadiene) synthesized with ^{t}BuCl/$TiCl_4$ initiating system / V.A. Rozentsvet, N.A. Korovina, V.P. Ivanova // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2013. – V. 51. – №. 15. – P. 3297-3307.

102. Розенцвет В.А. Синтез низкомолекулярных полимеров бутадиена с использованием катионных каталитических систем на основе диэтилалюминийхлорида / В.А. Розенцвет, **Д.М. Ульянова**, Н.А. Саблина, Р.В. Брунилин, П.М. Толстой // Кинетика и катализ. – 2023. – Том 64. – №1. – С. 65-77.

103. Rozentsvet V.A. Diethylaluminum chloride-co-initiated cationic polymerization of isoprene: dramatic effect of the nature of alkyl halide on the properties of synthesized polymers / V.A. Rozentsvet, **D.M. Ulyanova**, N.A. Sablina // Journal of Macromolecular Science, Part A. – 2023. – P. 1-12.

104. Benoit H. Étude par chromatographie en phase liquide de polystyrènes linéaires et ramifiés de structures connues / H. Benoit, Z. Grubisic, P. Rempp // Journal de Chimie Physique. – 1966. – V. 63. – P. 1507-1514.

105. Grubisic Z. Reflections on A Universal Calibration for Gel Permeation Chromatography / Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit // J. Polym. Sci., Part B: Polymer Letters. – 1967. – V. 5. – P. 753.

106. Grant D.M. Carbon-13 magnetic resonance. II. Chemical shift data for the alkanes / D.M. Grant, E.G. Paul // Journal of the American Chemical Society. – 1964. – V. 86. – №. 15. – P. 2984-2990.

107. Lindeman L.P. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry. Chemical shifts for the paraffins through C_9 / L.P. Lindeman, J.Q. Adama //Analytical Chemistry. – 1971. – V. 43. – №. 10. – P. 1245-1252.

108. Rozentsvet V. A. Cationic polymerization of butadiene using alkyl aluminum compounds as co-initiators: an efficient approach toward solid polybutadienes / V.A. Rozentsvet, **D.M. Ulyanova**, N.A. Sablina, S.V. Kostjuk, P.M. Tolstoy, I.A. Novakov // Polymer Chemistry. – 2022. – V. 13. – P. 1596-1607.

109. Розенцвет В.А. Катионная полимеризация бутадиена с изомеризацией строения инициатора / В.А. Розенцвет, **Д.М. Ульянова**, Н.А. Саблина, П.М. Толстой, М.Г. Кузнецова // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2023. – Том 72. – №9. – С.2180-2190.

110. Розенцвет В.А. Структурная характеристика низкомолекулярного полибутадиена, синтезированного под действием катионной инициирующей системы / В.А. Розенцвет, Н.А. Саблина, **Д.М. Ульянова**, П.М. Толстой // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2024. – Том 73. – в печати.

111. Розенцвет В.А. Идентификация строения терминальных звеньев полибутадиена методом ЯМР спектроскопии с использованием T_2-фильтра / В.А. Розенцвет, Н.А. Саблина, **Д.М. Ульянова**, П.М. Толстой, С.Н. Смирнов, И.А. Новаков // Доклады Российской Академии наук. Химия, науки о материалах. – 2020. – Т. 491. – С. 55-58.

112. Rozentsvet V.A. A New Approach toward Investigation of Structure of Terminal Units of Poly(1,3-Pentadiene) using T_2-Filtered NMR Spectroscopy / V.A. Rozentsvet, N.A. Sablina, **D.M. Ulyanova**, M.G. Kuznetsova, S.V. Kostjuk, P.M. Tolstoy // Macromolecular Chemistry and Physic. – 2020. – V. 221. – P. 2000168.

113. Розенцвет В.А. Полимеризация изопрена под действием катионных каталитических систем на основе триэтилалюминия / В.А. Розенцвет, Н.А. Саблина, **Д.М. Ульянова**, П.М. Толстой, И.А. Новаков // Доклады РАН. Химия, науки о материалах/ – 2021. – Т. 499. – С. 66-70.

114. Розенцвет В.А. Полимеризация 1,3-пентадиена под действием катионных каталитических систем на основе алюминийорганических

соединений / В.А. Розенцвет, **Д.М. Ульянова**, Н.А. Саблина, М.Г. Кузнецова, П.М. Толстой // Известия Академии наук. Серия химическая, 2022, №4, с.787-795.

115. Miller D.B. Reaction of Trialkylaluminums with Halohydrocarbons / D.B. Miller // The Journal of Organic Chemistry. – 1966. – V. 31. – P. 908-912.

116. Kennedy J. P. Quaternary Carbons by the Alkylation of Tertiary Halides with Aluminum Alkyls. A Model for Initiation and Termination in Cationic Polymerization / J. P. Kennedy // The Journal of Organic Chemistry. – 1970. – V. 35. – №2. – P. 532-535.

ПРИЛОЖЕНИЕ №1

"УТВЕРЖДАЮ"
Начальник НТЦ ООО
«Газпром нефтехим Салават»
_____ Алябьев А.С.
17 мая 2023 г.

АКТ

о выпуске опытной партии алифатической углеводородной смолы на основе изопрена

Мы, начальник лаборатории НТЦ ООО «Газпром нефтехим Салават» к.х.н. Кирюхин А.М., ведущий специалист НТЦ ООО «Газпром нефтехим Салават» Мунасыпов Д.Н. и ведущий научный сотрудник Института экологии Волжского бассейна РАН–филиал Самарского НЦ РАН д.х.н. Розенцвет В.А., составили настоящий Акт о том, что в 2023 году на опытной установке НТЦ ООО «Газпром нефтехим Салават» была выпущена опытная партия алифатической углеводородной смолы на основе изопрена в количестве 5 кг. Выпуск опытной партии осуществлялся согласно временному технологическому регламенту на проведение процесса получения алифатической углеводородной смолы на основе изопрена с использованием инициирующей системы на основе диэтилалюминийхлорида в аппарате поз. МШ-25/8. Полученная опытная партия полимера передана на испытания потребителям.

Подписи: Розенцвет В.А.

Мунасыпов Д.Н.

Кирюхин А.М.

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «Производственное
объединение «Герметекс»
_____ А.А. Сальценков
«30» октября 2023 г.

АКТ

испытаний по использованию алифатической углеводородной смолы на основе изопрена в полимерных герметиках марки М 10.4.4 на основе бутилкаучука

Выпускаемая на ООО «Производственное объединений «Герметекс» (г. Сызрань) полимерная композиция марки М 10.4.4 на основе бутилкаучука используется для производства безбитумных рулонных кровельных материалов марки «Герметекс». Для повышения показателей «прочность связи с металлом или бетоном» в состав полимерной композиции вводится алифатическая углеводородная смола (АУС) марки «Hikorez C-1100» производства фирмы «Kolon Plastics» (Южная Корея) со следующими характеристиками:

1) молекулярные параметры: M_n=1080, M_w=2980, M_w/M_n=2.8;
2) ненасыщенность по ^{13}C ЯМР спектру: 28 мол.%
3) физико-химические показатели: плотность 0,98 г/см^3, температура размягчения по КИШ 102°С, цвет по Гарднеру 6 ед., кислотное число 1 мг КОН/г.

Недостатком АУС «Hikorez C-1100» являются низкие показатели цветности и температуры размягчения, высокая цена импортной смолы и необходимость организации её поставок из-за рубежа.

Цель данного исследования – изучение возможности замены импортной АУС «Hikorez C-1100» в полимерной композиции марки М 10.4.4 на алифатическую углеводородную смолу на основе изопрена, технология производства которой разработана в институте экологии Волжского бассейна РАН–филиал Самарского НЦ РАН (г. Тольятти).

Опытная партия АУС на основе изопрена произведена на опытных установках НТЦ ООО «Газпром нефтехим Салават» (г. Салават) и передана на испытание в ООО «Производственное объединений «Герметекс» (г. Сызрань).

Характеристики опытной партии АУС на основе изопрена:

1) молекулярные параметры: M_n=2700, M_w=9100, M_w/M_n=3.4;
2) ненасыщенность по ^{13}C ЯМР спектру: 43 мол.%;
3) физико-химические показатели: плотность – 0,95 г/см^3, температура стеклования по методу ДСК – 60°С, температура размягчения по КиШ – 120°С, цвет по шкале Гарднера – 1 ед., кислотное число по ГОСТ 10858-77– 1 мг КОН/г полимера.

Как видно из указанных характеристик АУС на основе изопрена обладает более светлым цветом и более высоким показателем температуры размягчения, по сравнению с импортной АУС «Hikorez C-1100».

В таблице 1 приведены показатели качества контрольной полимерной композиции М 10.4.4, выпущенной по стандартной рецептуре с использованием АУС «Hikorez C-1100» и опытной партии полимерной композиции М 10.4.4, полученной с применением АУС на основе изопрена, произведенной по технологии, разработанной в институте экологии Волжского бассейна РАН–филиал Самарского НЦ РАН (г. Тольятти).

Таблица 1. Характеристики полимерных композиций на основе бутилкаучука с использованием АУС «Hikorez C-1100» и АУС на основе изопрена.

Показатели композиций	Контрольная композиция с использованием АУС «Hikorez C-1100»	Опытная композиция с использованием АУС на основе изопрена
1. Плотность, кг/м^3	1570	1520
2. Пенетрация, мм	7,5	6,0
3. Водопоглощение, мас.%	0,1	0,1
4. Прочность связи с бетоном при отрыве, кг/см^2	0, 47	0,47
5. Прочность связи с металлом при отрыве, кг/см^2	0,41	0,55

Результаты проведенных испытаний показали, что опытная партия полимерной композиции М 10.4.4, приготовленной с использованием алифатической смолы на основе изопрена по физико-химическим и физико-механическим показателям полностью удовлетворяют требованиям нормативно-технической документации и имеет некоторое преимущество по показателю «прочности связи с металлом при отрыве», по сравнению с контрольной полимерной композицией М 10.4.4, полученной с использованием алифатической смолы «Hikorez C-1100».

ВЫВОДЫ:

1. По результатам проведенных испытаний установлена возможность использования опытной партии алифатической углеводородной смолы на основе изопрена, полученной по технологии института экологии Волжского бассейна РАН – филиала Самарского НЦ РАН (г. Тольятти), в полимерных композициях для рулонных кровельных материалов на основе бутилкаучука вместо импортной алифатической смолы «Hikorez C-1100».
2. Для опытной композиции отмечено некоторое увеличение показателя прочности связи с металлом при отрыве по сравнению с контрольной полимерной композицией, приготовленной с использованием импортной алифатической смолы «Hikorez C-1100».

Технолог производства Быцина Т. П.

Начальник тех. отдела Буров С. В.

ПРИЛОЖЕНИЕ №2

Таблицы

Таблица П2.1 – Влияние температуры реакции на катионную полимеризацию бутадиена на системе $AlEt_2Cl$–2-ХБ[1]

Температура, ºС	Время, мин	Конверсия, %	Молекулярные характеристики			НФ, %	H_c, мол.%
			$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n		
- 30	30	1.1	-	-	-	-	-
	60	4.0	-	-	-	-	-
	65	7.9	-	-	-	-	-
	75	16.4	5.3	13.2	2.5	0	-
	120	58.5	6.1	128.8	21.1	0	53
	240	65.3	6.6	546.0	82.7	0	48
	1440	78.4	-	-	-	52.1	-
- 78	120	0.5	-	-	-	-	-
	240	1.8	-	-	-	-	-
	1440	3.6	-	-	-	-	-

[1]Условия полимеризации: $[C_4H_6]$ = 2.0 моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 2-ХБ/ $AlEt_2Cl$ = 250, CH_2Cl_2.

Таблица П2.2 – Зависимость ненасыщенности полимера (H_c) и содержания структурных звеньев в ненасыщенной части полимерной цепи полибутадиена от природы АОС в инициирующей системе и условий синтеза полимеров[1]

Катали-тическая система	ИПХ / $AlEt_2Cl$	Время, мин	Выход ПБ, %	H_c, мол%	Содержание звеньев, мол%	
					1,4-*транс*-	1,2-
$AlEt_2Cl$ – ИПХ	50	30	58.6	42	82	18
	250	3	45.4	45	81	19
		5	52.6	45	80	20
		30	61.2	43	80	20
		60	62.7	41	81	19
	500	30	57.9	44	80	20
		60	63.2	42	82	18
$AlEt_3$ – ИПХ	500	140[2]	62.5	42	81	19
$AlEtCl_2$ – ИПХ	500	60	71.8	41	82	18

[1] Условия полимеризации: $[C_4H_6]$ = 2.0 моль/л, [АОС] = $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 20 ºС, CH_2Cl_2.[2] Индукционный период процесса 80 мин.

Рисунки

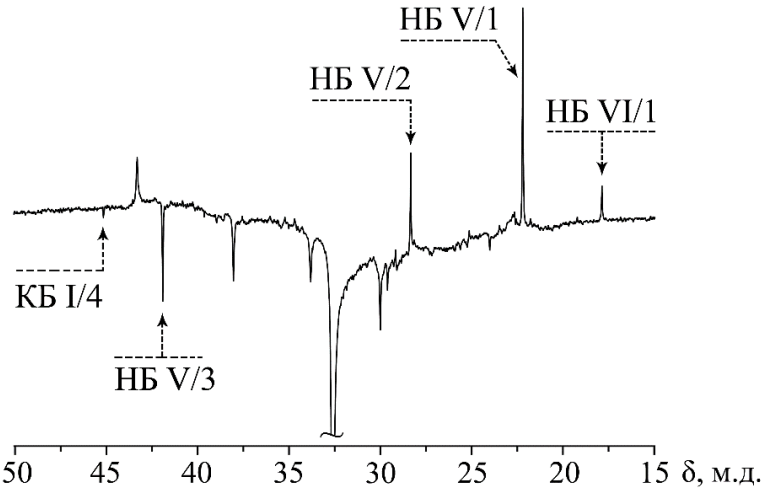


Рисунок П2.1 – DEPT-135º ^{13}C ЯМР-спектр полибутадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ИПХ. Условия синтеза полимера представлены на рисунке 3.16.

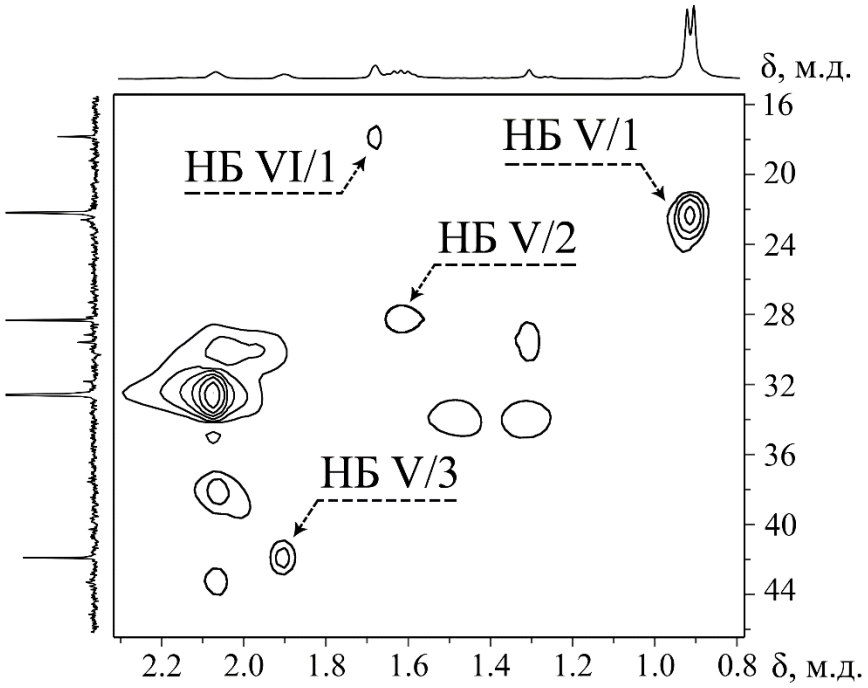


Рисунок П2.2 – Алифатическая область ^{1}H, ^{13}C HSQC ЯМР-спектра полибутадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$–ИПХ. Условия синтеза полимера представлены на рисунке 3.16.

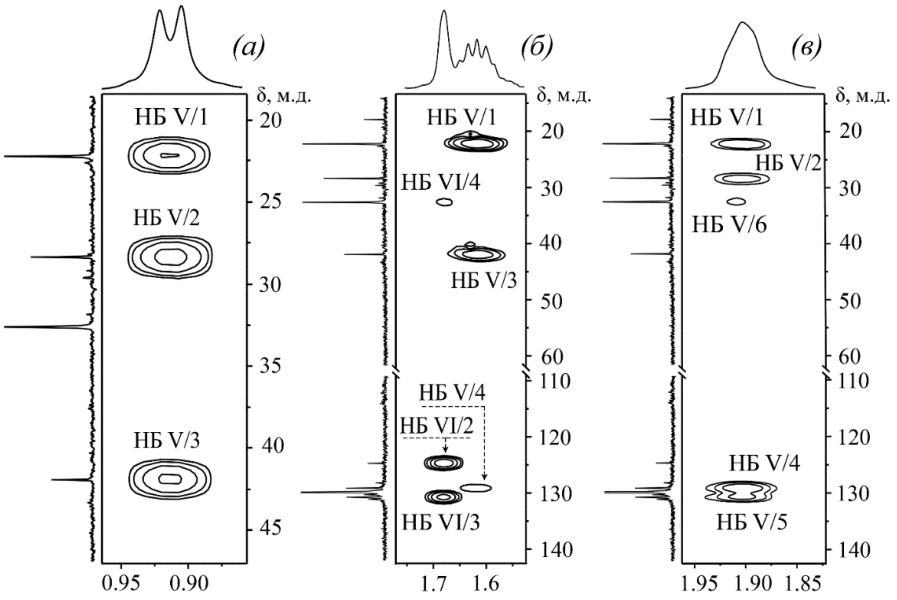


Рисунок П2.3 – Фрагменты ^{1}H, ^{13}C HMBC 2D ЯМР-спектров полибутадиена в области δ 0.90-0.92 (*а*), 1.60-1.70 (*б*) и 1.85-1.95 м.д. (*в*) по протонной шкале спектра.

Согласно данным ^{1}H, ^{13}C HSQC 2D ЯМР-спектров (рис.П2.2) сигнал с δ 22.2 м.д. по углеродной шкале спектра располагается в области 0.92 м.д. по протонной шкале спектра. На вертикальной линии с δ 0.92 м.д. по протонной шкале спектра наблюдаются кросс-пики с сигналами δ 22.2, 28.3 и 41.9 м.д. по углеродной шкале спектра (рис.П2.3*а*), что говорит о принадлежности атомов углерода одной структуре. Согласно данным ^{1}H, ^{13}C HSQC 2D ЯМР спектра (рис.П2.2) сигналы атомов углерода НБ V/2 и НБ V/3 с δ 28.3 и 41.9 м.д. по углеродной шкале спектра располагаются соответственно в области δ 1.62 и 1.91 м.д. по протонной шкале спектра. На вертикальной линии с δ 1.62 м.д. по протонной шкале спектра наблюдаются кросс-пики с сигналами δ 22.2, 41.9 и 129.2 м.д. (рис. П2.3*б*), а на вертикальной линии с δ 1.91 м.д. наблюдаются кросс-пики с сигналами δ 22.2, 28.3, 32.6, 129.2 и 130.7 м.д. Очевидно, что сигналы с δ 129.2 и 130.7 относятся к олефиновым метиновым атомам углерода НБ V/4 и НБ V/5 структуры НБ V, а сигнал с δ 32.6 м.д. (рис.П2.3*в*) к метиленовому атому углерода НБ V/6 данной структуры. Следовательно, на основании анализа комбинации ^{1}H, ^{13}C HSQC и HMBC 2D спектров полибутадиена доказана принадлежность сигналов с δ 22.2, 28.3, 41.9, 129.2, 130.7 и 32.6 м.д. атомам углерода начального звена со структурой НБ V.

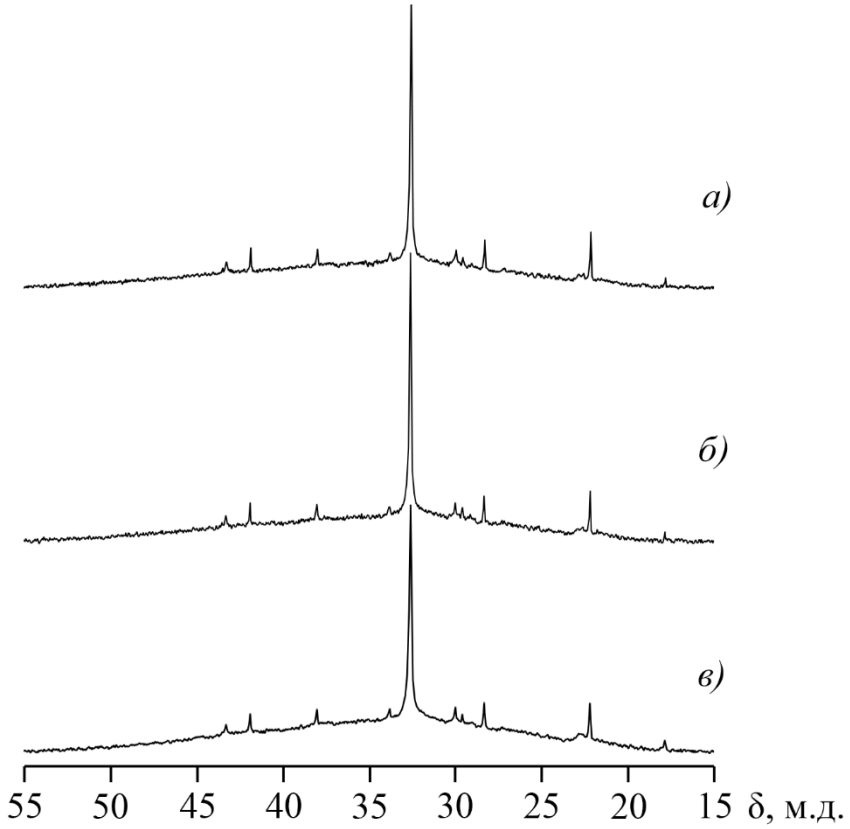


Рисунок П2.4 – Алифатические области ^{13}C ЯМР-спектров полибутадиенов, синтезированных на системах $AlEt_3$ – ИПХ (*а*), $AlEt_2Cl$ – ИПХ (*б*) и $AlEtCl_2$ – ИПХ (*в*). Условия синтеза: $[C_4H_6]$ = 2.0 моль/л, $[AlEt_3] = [AlEt_2Cl] = [AlEtCl_2] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [ИПХ] = 2.5 моль/л, 20 ºС, CH_2Cl_2.

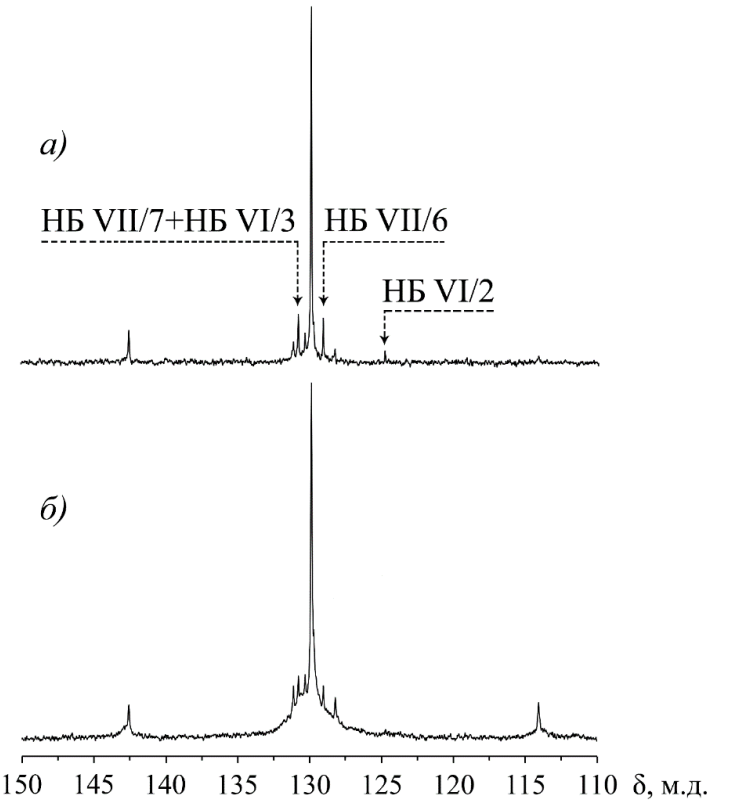


Рисунок П2.5 – Олефиновая область ^{13}C ЯМР-спектра полибутадиена с T_2-фильтром (*а*) и без (*б*) T_2, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$ – 2-хлорбутан.
Условия полимеризации: $[C_4H_6]$ = 2.0 моль/л, $[AlEt_2Cl] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 2-ХБ/$AlEt_2Cl$ = 250, минус 30 ºС, 2 часа. Выход полимера 58.5 мас.%.

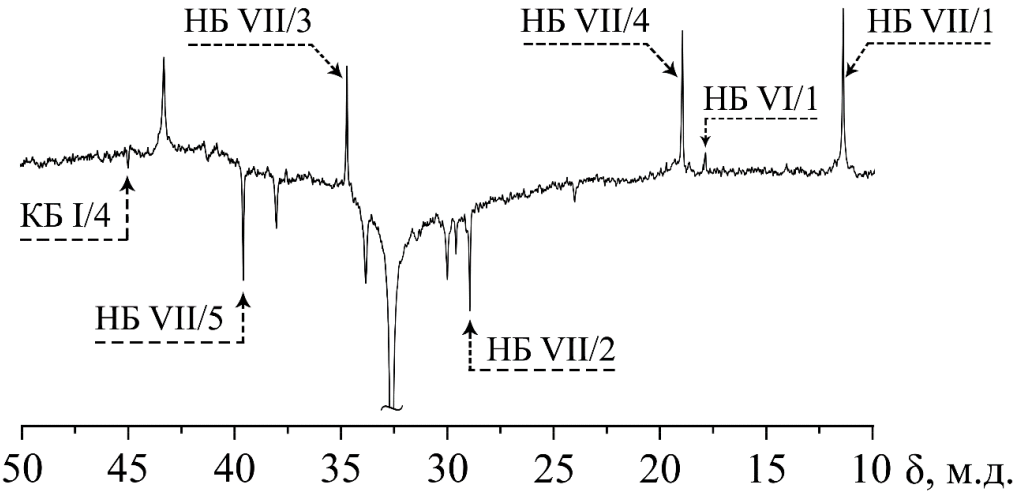


Рисунок П2.6 – Алифатическая область DEPT-135º ^{13}C ЯМР-спектра полибутадиена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$ – 2-ХБ. Условия полимеризации на рис. П2.5.

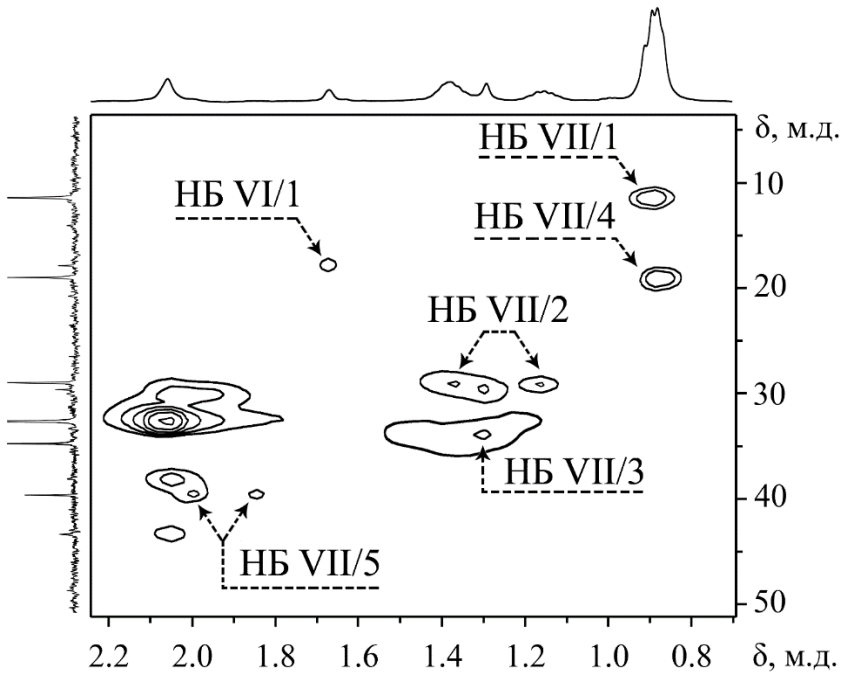


Рисунок П2.7 – Алифатическая область ^{1}H, ^{13}C HSQC 2D ЯМР-спектра, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$ – 2-ХБ. Условия полимеризации на рис. П2.5.

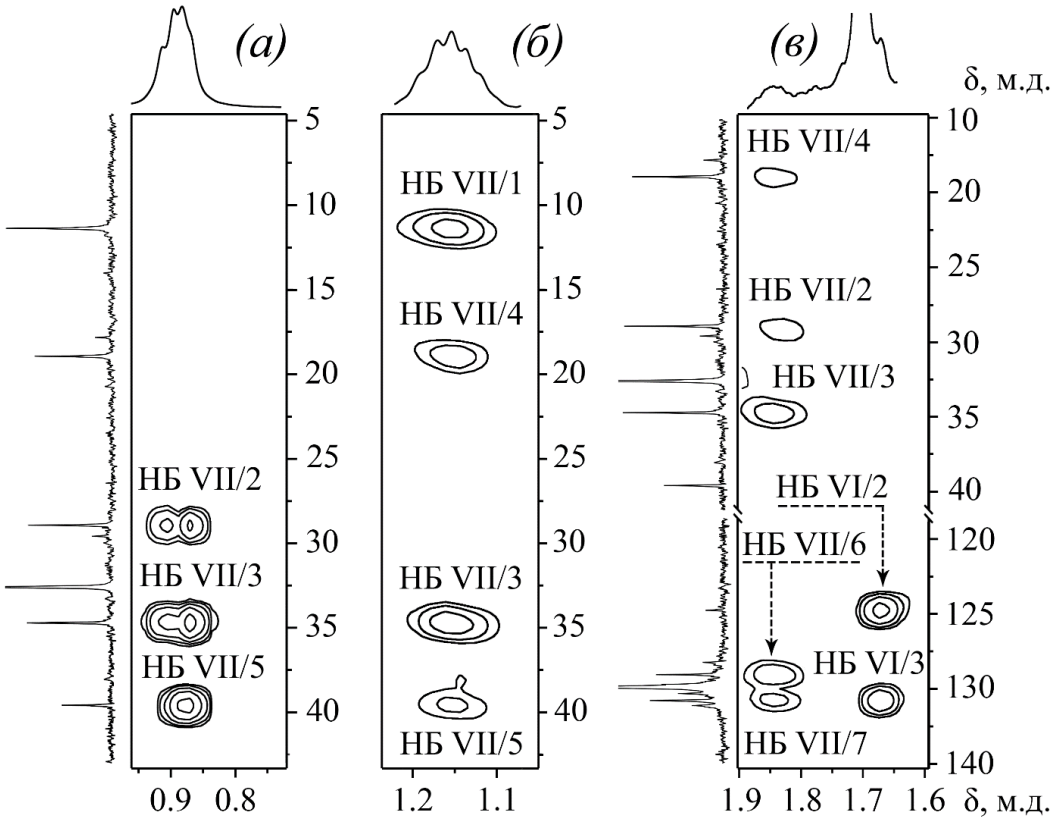


Рисунок П2.8 – Фрагменты ^{1}H, ^{13}C HMBC 2D ЯМР-спектра полибутадиена в области δ 0.8-0.9 (*а*), 1.1-1.2 (*б*) и 1.6-1.9 м.д. (*в*) по протонной шкале спектра. Условия полимеризации на рис. П2.5.

Согласно данным ^{1}H, ^{13}C HSQC 2D ЯМР спектра (рис.П2.7) сигналы атомов углерода НБ VII/1 и НБ VII/4 с δ 11.4 и 18.9 м.д. по углеродной шкале спектра располагаются соответственно в области δ 0.90 и 0.88 м.д. по протонной шкале спектра. Как видно из фрагмента ^{1}H, ^{13}C HMBC 2D ЯМР спектра (рис.П2.8*а*), на вертикальной линии с δ 0.88 м.д. наблюдаются кросс-пики с сигналами 28.9, 34.7 и 39.6 м.д. По данным рис.П2.7 сигнал атома углерода HIV/2 с δ 28.9 м.д. располагается в двух областях протонного спектра с δ 1.15 и 1.38 м.д. На вертикальной линии с δ 1.15 м.д. в ^{1}H, ^{13}C HMBC 2D ЯМР спектре полибутадиена наблюдаются кросс-пики с сигналами 11.4, 18.9, 34.4 и 39.6 м.д. (рис.П2.8*б*). Полученные результаты убедительно показывают принадлежность атомов углерода НБ VII/1, НБ VII/2, НБ VII/3, НБ VII/4 и НБ VII/5 к одной структуре начального звена НБ VII.

Согласно данным ^{1}H, ^{13}C HSQC 2D ЯМР спектра сигнал атома углерода НБ VII/5 с δ 39.6 м.д. располагается в двух областях протонного спектра с δ 1.85 и 2.01 м.д. На ^{1}H, ^{13}C HMBC 2D ЯМР спектре на вертикальной линии с δ 1.85 м.д. наблюдаются кросс-пики с сигналами 18.9, 28.9, 34.7, 129.0 и 130.8 м.д. Последние два сигнала относятся к олефиновым атомам углерода HIV/6 и НБ VII/7 начального звена НБ VII. Следует отметить, что сигнал атома углерода НБ VII/7 с δ 130.8 практически совпадает с сигналом олефинового атома углерода НБ VI/3 начального звена со структурой НБ VI, образующегося в результате протонного инициирования.

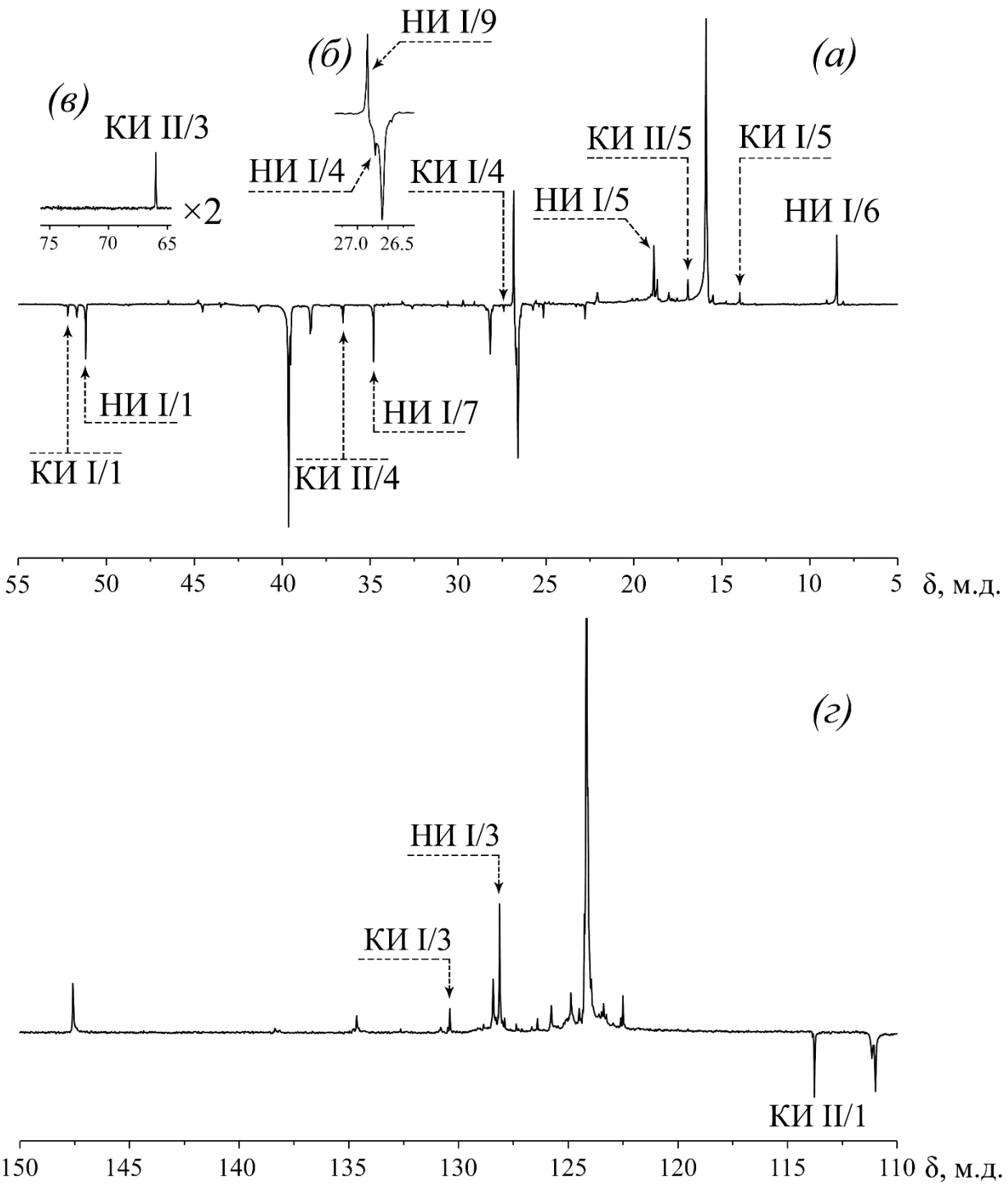


Рисунок П2.9 – Фрагменты алифатической (*а, б, в*) и олефиновой (*г*) областей DEPT-135° ^{13}C ЯМР-спектра полиизопрена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$ – ХМБ. Условия синтеза полимера представлены на рис.3.24.

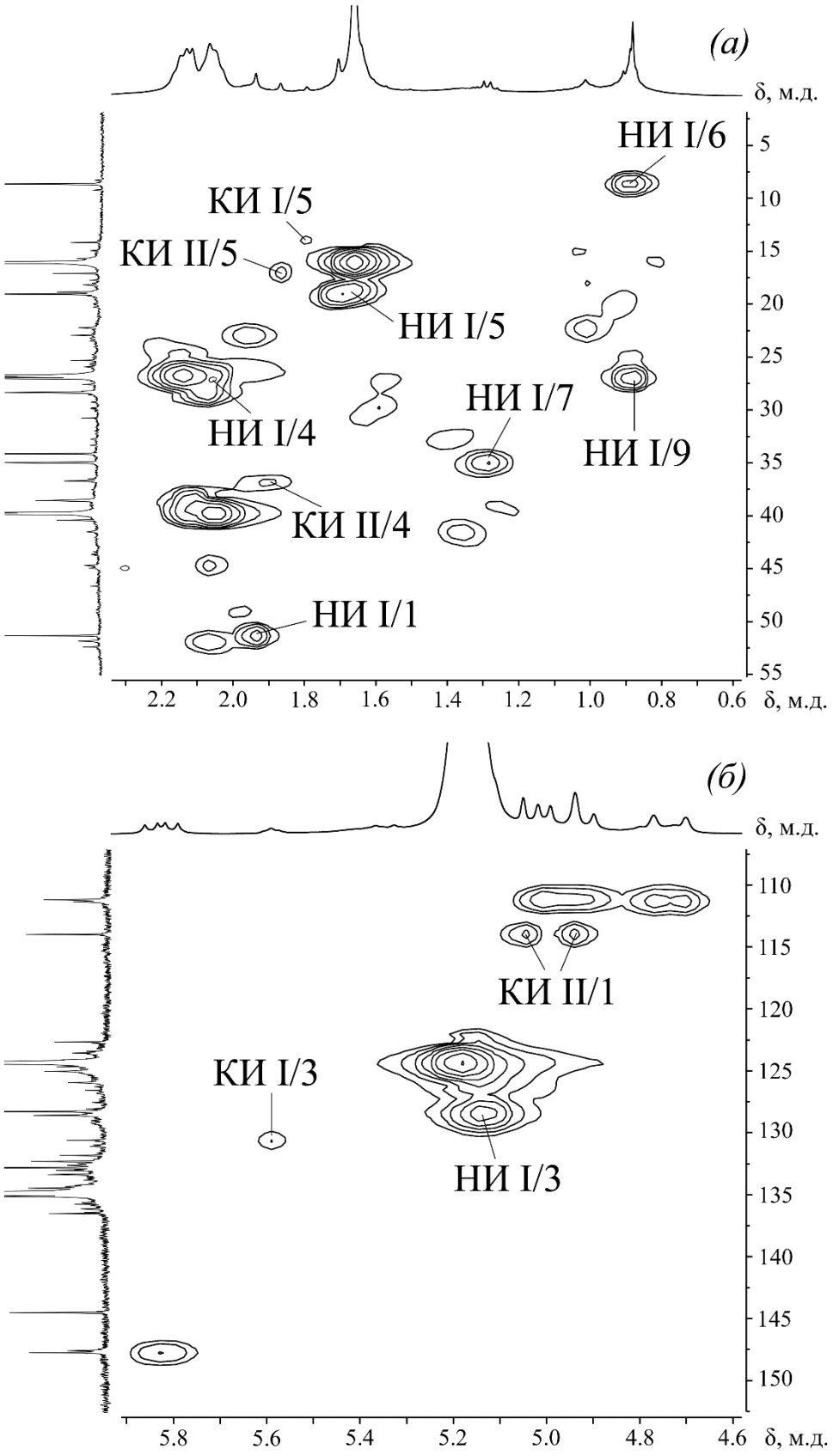


Рисунок П2.10 – Алифатическая (*а*) и олефиновая (*б*) области ^{1}H, ^{13}C HSQC 2D ЯМР спектра полиизопрена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$ – ХМБ. Условия синтеза полимера представлены на рис.3.24.

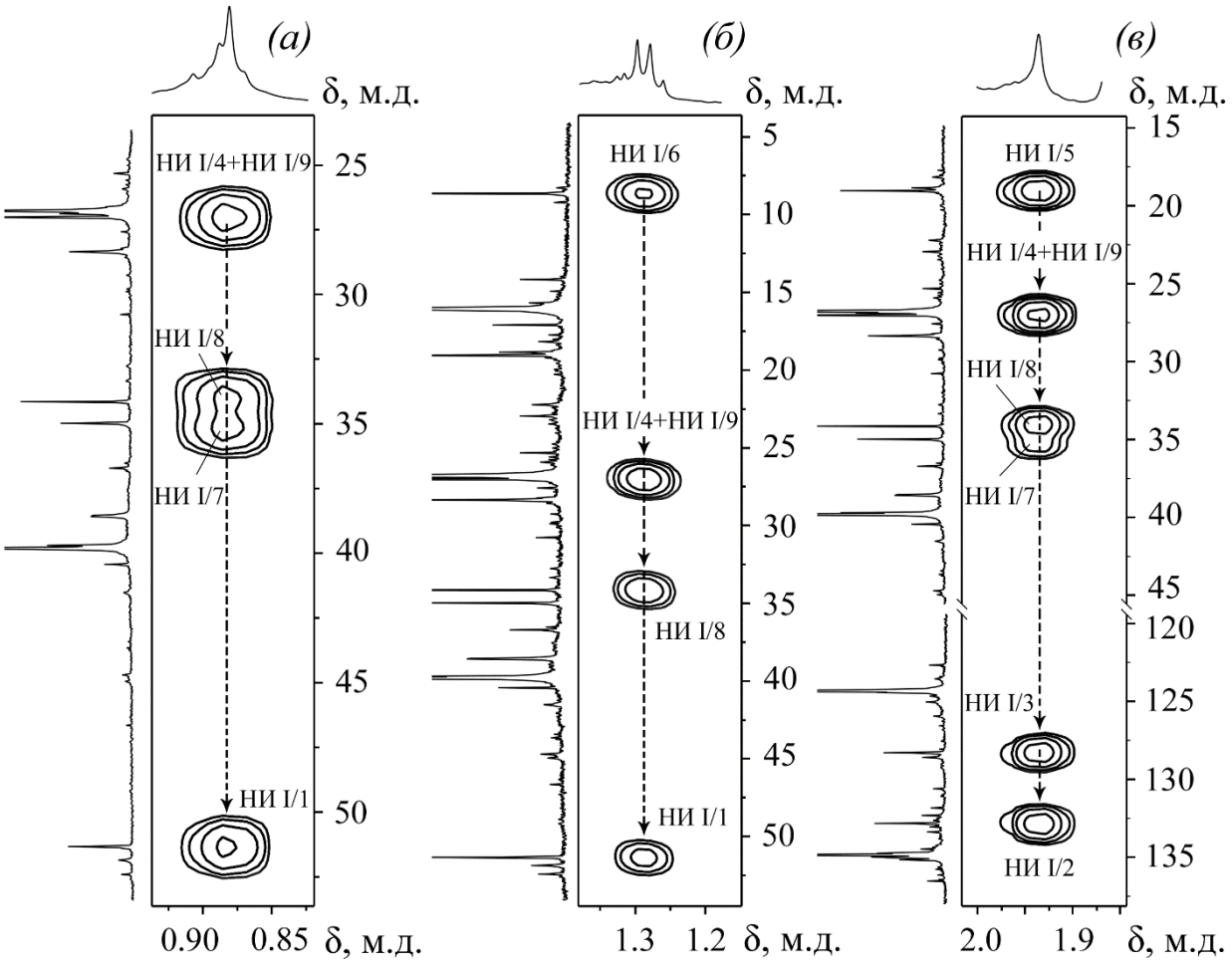


Рисунок П2.11 – Фрагменты ^{1}H, ^{13}C HMBC 2D ЯМР спектра полиизопрена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$ – ХМБ, в областях 0.85–0.90 м.д. (*а*), 1.20–1.35 м.д. (*б*) и 1.80–2.00 м.д. (*в*) по протонной шкале спектра. Условия синтеза полимера представлены на рис.3.24.

Согласно данным ^{1}H, ^{13}C HSQC 2D ЯМР-спектра (рис.П2.10) сигнал атома углерода НИ I/6 начального звена имеет следующие параметры (δ): 8.5 м.д. по углеродной шкале спектра и 0.88 м.д. по протонной шкале спектра. Как видно из рис. П2.11*а* на вертикальной линии с δ 0.88 м.д. по протонной шкале ^{1}H, ^{13}C HMBC 2D ЯМР-спектра наблюдаются кросс-пики со следующими сигналами (δ): 26.7 (НИ I/4), 26.9 (НИ I/9), 34.0 (НИ I/8), 34.8 (НИ I/7) и 51.2 (НИ I/1) м.д. Согласно данным ^{1}H, ^{13}C HSQC 2D ЯМР-спектра (рис.П2.10*а*), сигнал атома углерода НИI/7 начального звена характеризуется следующими параметрами (δ): 34.8 м.д. по углеродной шкале спектра и 1.26 м.д. по протонной шкале спектра. Как видно из рис.П2.11*б* на вертикальной линии с δ

1.26 м.д. по протонной шкале ^{1}H, ^{13}C HMBC 2D ЯМР-спектра имеются кросс-пики с сигналами (δ): 8.5 (НИ I/6), 26.7 (НИ I/4), 26.9 (НИ I/9), 34.0 (НИ I/8) и 51.2 (НИ I/1) м.д. Сигнал атома углерода НИ I/1 на ^{1}H, ^{13}C HSQC 2D ЯМР-спектре (рис. П2.10*а*) имеет следующие параметры (δ): 51.2 м.д. по углеродной шкале спектра и 1.92 м.д. по протонной шкале спектра. Как видно из рис.П2.11*в* на вертикальной линии с δ 1.92 м.д. по протонной шкале ^{1}H, ^{13}C HMBC 2D ЯМР-спектра наблюдаются кросс-пики с сигналами (δ): 18.9 (НИ I/5), 26.7 (НИ I/4), 26.9 (НИ I/9), 34.0 (НИ I/8), 34.8 (НИ I/7), 128.2 (НИ I/3) и 132.7 (НИ I/2) м.д. Таким образом, анализ ^{1}H, ^{13}C HSQC и HMBC 2D ЯМР-спектров подтверждает корректность отнесения сигналов с δ 8.5, 18.9, 26.7, 26.9, 34.0, 34.8, 51.2, 128.2 и 132.7 м.д. к атомам углерода начального звена со структурой НИ I.

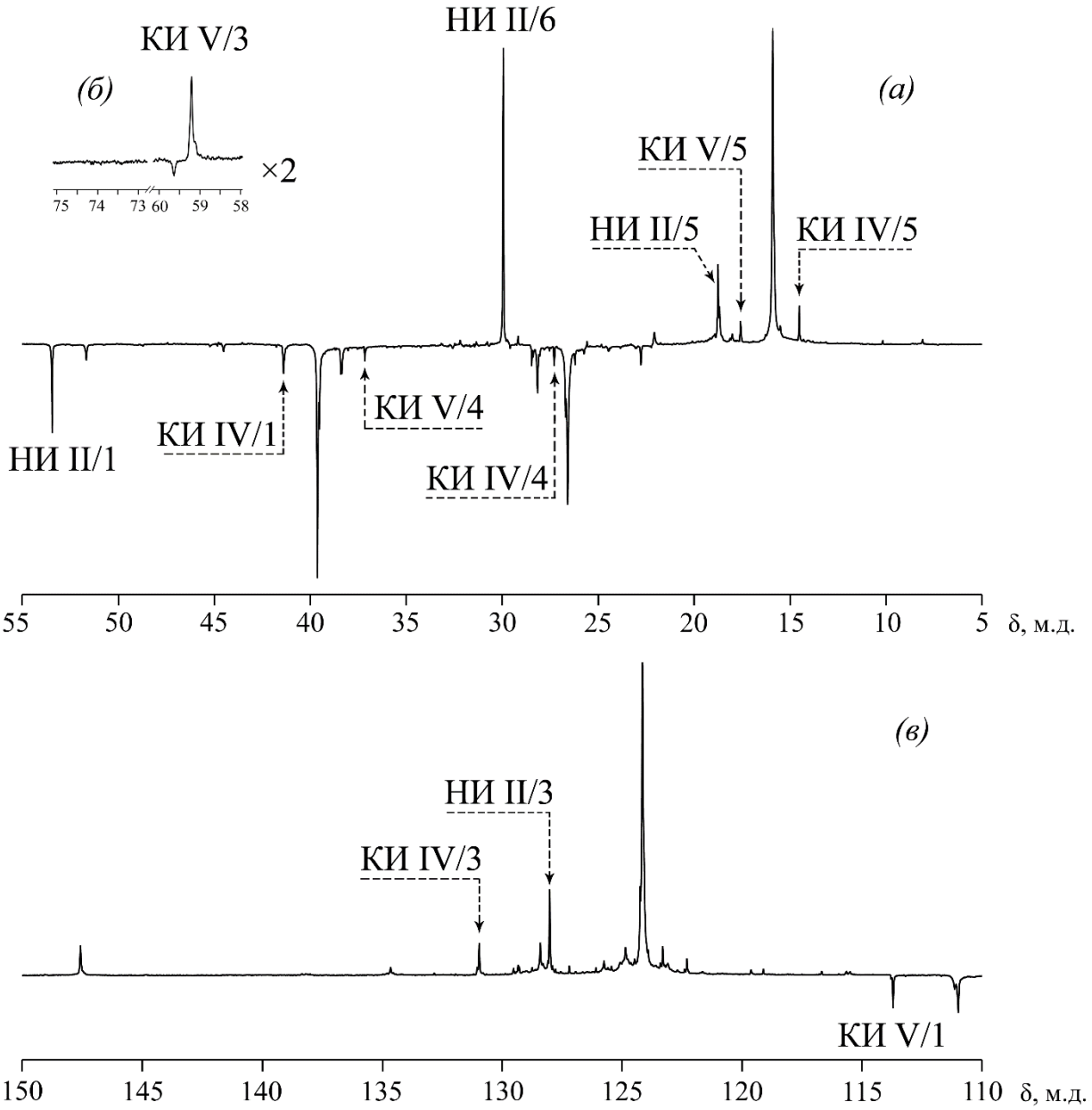


Рисунок П2.12 – Фрагменты алифатической (*а, б*) и олефиновой (*в*) области DEPT-135° ^{13}C ЯМР-спектра полиизопрена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$ – ТББ. Условия синтеза полимера представлены на рис.3.25.

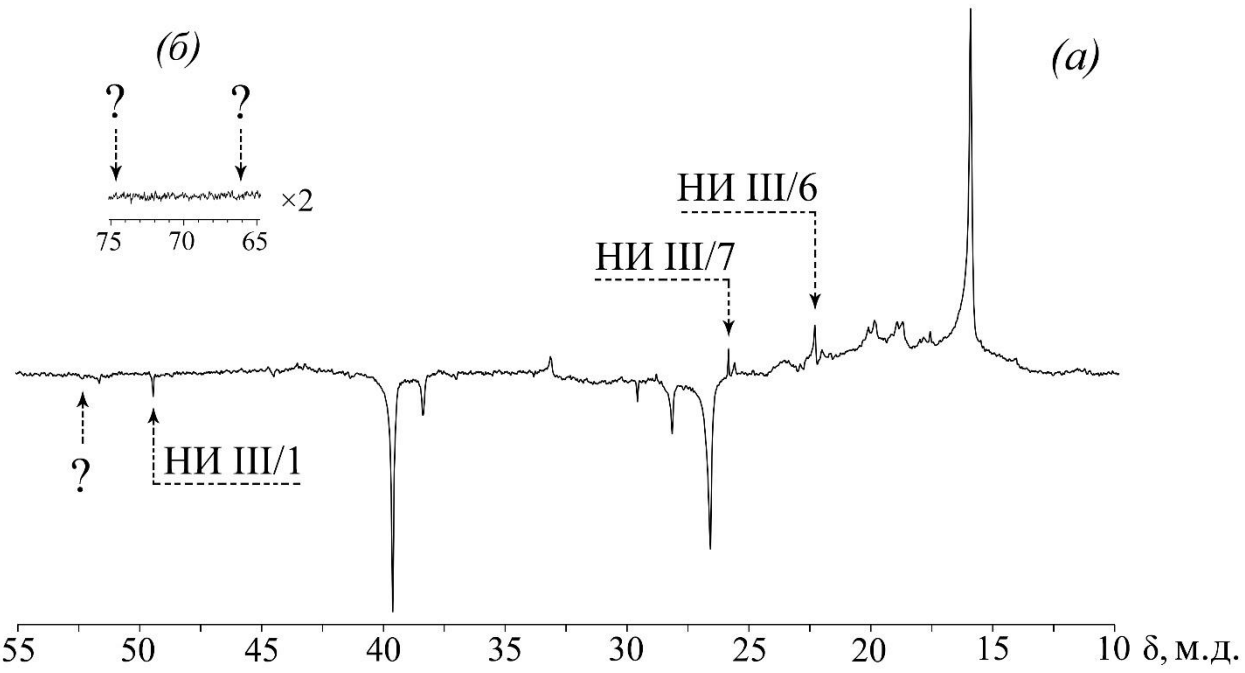


Рисунок П.2.13 – Фрагменты алифатической (*а, б*) области DEPT-135° ^{13}C ЯМР-спектра полиизопрена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$ – ИПХ.

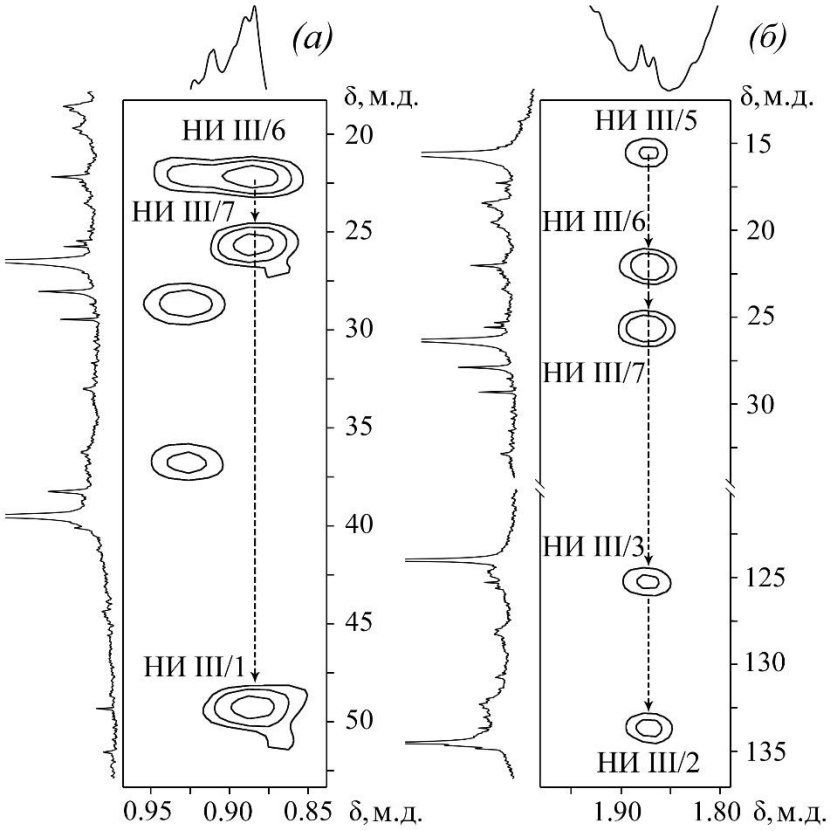


Рисунок П2.14 – Фрагменты ^{1}H, ^{13}C HMBC 2D ЯМР спектра полиизопрена, синтезированного на системе $AlEt_2Cl$ – ИПХ, в областях 0.85–0.95 м.д. (*а*), 1.80–1.90 м.д. (*b*) по протонной шкале спектра.

Так, по данным ^{1}H, ^{13}C HSQC 2D ЯМР-спектра сигнал атома углерода НИ III/6 начального звена имеет следующие параметры (δ): 22.4 м.д. по углеродной шкале спектра и 0.87 м.д. по протонной шкале спектра. Как видно из рисунка П2.14 на вертикальной линии с δ 0.87 м.д. по протонной шкале ^{1}H, ^{13}C HMBC 2D ЯМР-спектра наблюдаются кросс-пики со следующими сигналами (δ): 25.9 (НИ III/7) и 49.5 (НИ III/1) м.д. Согласно данным ^{1}H, ^{13}C HSQC 2D ЯМР-спектра, сигнал атома углерода НИ III/1 начального звена характеризуется следующими параметрами (δ): 49.5 м.д. по углеродной шкале спектра и 1.87 м.д. по протонной шкале спектра. Как видно из рисунка П2.14*б* на вертикальной линии с δ 1.87 м.д. по протонной шкале ^{1}H, ^{13}C HMBC 2D ЯМР-спектра имеются кросс-пики с сигналами (δ): 16.0 (НИ III/5), 22.4 (НИ III/6), 25.9 (НИ III/7), 125.5 (НИ III/3) и 133.9 (НИ III/2) м.д. Таким образом, анализ ^{1}H, ^{13}C HSQC и HMBC 2D ЯМР спектров подтверждает корректность отнесения сигналов с δ 22.4, 25.9, 49.5, 133.9, 125.5, 16.0 м.д. к атомам углерода начального звена со структурой НИ III.