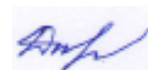


На правах рукописи



Ульянова Дарья Михайловна

ОСОБЕННОСТИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СОПРЯЖЕННЫХ
ДИЕНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Волгоград – 2025

Работа выполнена в Институте экологии Волжского бассейна Российской академии наук – филиале государственного бюджетного учреждения науки «Самарский федеральный исследовательский центр Российской академии наук»

Научный руководитель

доктор химических наук
Розенцвет Виктор Александрович.

Официальные оппоненты:

Давлетбаева Ильсия Муллаяновна,
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет», кафедра «Технология
синтетического каучука», профессор;

Мингалеев Вадим Закирович,
доктор химических наук, Уфимский институт
химии – обособленное структурное
подразделение ФГБНУ Уфимского федерального
исследовательского центра РАН, заместитель
директора по науке.

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное
учреждение «**Ордена Ленина и ордена
Трудового Красного Знамени научно-
исследовательский институт синтетического
каучука имени С. В. Лебедева**»,
г. Санкт-Петербург.

Защита состоится «26» июня 2025 г. в 9-00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.282.01, созданного на базе Волгоградского государственного технического университета по адресу: 400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, ауд. 209.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Волгоградского государственного технического университета и на официальном сайте по ссылке <https://www.vstu.ru/upload/iblock/5e5/5e57aaa00bf8fecda2e47d402471b790.pdf>

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

к.х.н., доцент



Дрябина Светлана Сергеевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 Долгопоска 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 иницирующих 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 иницирующих 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 состоит в том, что в ней впервые:

- установлено, что катионные иницирующие 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 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 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 иницирующей 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 иницирующих 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 композициям 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 иницирующей 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 иницирующих 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, полученных в присутствии иницирующих систем АОС – АГ, включая структуру начальных и концевых звеньев;
- реакция иницирования процесса катионной 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 2023 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 международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «ОЛИГОМЕРЫ-2022» (Суздаль, 2022 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 иницирующих 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 датчиками. Строение полимерной цепи полидиенов определяли следующими взаимодополняющими методами ЯМР-спектроскопии: ^1H и ^{13}C ЯМР, DEPT-135° ^{13}C ЯМР, ^1H и ^{13}C ЯМР с T_2 -фильтром, ^1H , ^{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 анализаторов NETZSCH STA 449 F3 Jupiter и DSC 204F1 Phoenix, термомеханические характеристики полимеров определяли методом термомеханического анализа на анализаторе 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1 (Литературный обзор) посвящена обзору отечественных и зарубежных публикаций по теме диссертации, на основе анализа которых сформулирована основная цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе (Экспериментальная часть) представлены характеристики исходных мономеров, компонентов иницирующих систем и вспомогательных реагентов, методики проведения процессов полимеризации 1,3-диенов и анализа синтезированных полимеров.

В третьей главе рассмотрены и обсуждены полученные результаты по изучению процессов катионной полимеризации 1,3-диенов в присутствии иницирующих систем (*далее* систем), состоящих из АОС в сочетании с АГ различного строения.

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

В табл. 1 представлены результаты экспериментов по полимеризации бутадиена под действием систем, состоящих из AlEt_2Cl в сочетании с третичными АГ: *трет*-бутилхлоридом (ТБХ), *трет*-бутилбромидом (ТББ) или 2-хлор-2-метилбутаном (ХМБ). Полимеризация бутадиена в среде хлористого метилена в присутствии AlEt_2Cl без добавок АГ протекает с чрезвычайно низкой скоростью. Выход полимера за 24 часа процесса составляет 2.7 мас.% (табл.1). Введение в реакционную массу третичных АГ позволяет активировать процесс полимеризации бутадиена. С ростом соотношения ТБХ к AlEt_2Cl значения выходов

Таблица 1 – Результаты полимеризации бутадиена под действием систем AlEt_2Cl – третичные АГ в зависимости от природы АГ и мольного соотношения АГ к AlEt_2Cl ¹

АГ	$\frac{\text{АГ}}{\text{AlEt}_2\text{Cl}}$	Время, мин	Выход полимера, мас. %	Конверсия бутадиена, мас. %	Молекулярные характеристики			Ненасыщенность, мол. %
					$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n	
–	0	1440	2.7	–	–	–	–	–
ТБХ	20	0.5	46.7	41.8	2.0	8.2	4.1	58
		5.0	49.2	44.1	2.5	15.2	6.1	55
		30.0	57.6	52.5	5.2	338.7	65.1	51
		60.0	60.9 ²	–	3.6 ³	181.5 ³	50.4 ³	–
	50	0.5	60.1	50.7	2.2	10.6	4.8	59
		5.0	65.1	55.5	2.3	13.7	6.0	57
		30.0	78.9	69.3	3.5	74.5	21.3	52
		120.0	83.5	73.7	4.8	286.2	59.6	50
	100	0.5	70.2	58.1	1.9	6.8	3.6	60
		5.0	77.2	65.1	2.0	7.7	3.8	57
		30.0	95.8	83.8	2.3	9.6	4.2	53
		120.0	106.3	92.9	3.1	19.7	6.4	50
ТББ	100	0.5	68.3	55.4	1.0	2.2	2.2	61
		5.0	74.3	61.9	1.2	3.5	2.9	58
		30.0	94.0	81.5	1.4	4.5	3.2	54
		120.0	104.1	91.4	1.5	5.8	3.9	51
ХМБ	100	0.5	70.9	58.9	1.8	4.6	2.6	62
		5.0	75.2	63.0	2.1	5.8	2.8	56
		30.0	94.3	81.2	2.6	9.6	3.7	54
		120.0	104.4	90.8	3.1	16.8	5.4	50

¹ Условия: 20°C, $[\text{AlEt}_2\text{Cl}] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{C}_4\text{H}_6] = 4.0$ моль/л, CH_2Cl_2 . ²Содержание НФ в полимере 28.8 мас.%, в остальных полимерах НФ отсутствует. ³ Молекулярные параметры растворимой фракции полибутадиена.

полимера за одинаковое время процесса увеличиваются, а величины средних молекулярных масс полибутадиена значительно уменьшаются. Так, наиболее высокие значения M_n и M_w наблюдаются для полимеров, полученных при соотношении ТБХ к AlEt_2Cl , равном 20 к 1. С ростом продолжительности процесса значительно увеличиваются значения M_w и M_w/M_n полимеров, что объясняется повышением содержания высокомолекулярной фракции в составе полибутадиена (рис.1, хроматограммы 1-3). При увеличении времени полимеризации до 60 минут в составе полимера наблюдается формирование нерастворимой фракции (НФ) в количестве 28.8 мас.% (табл.1), при этом значения M_n и M_w растворимой фракции полимера уменьшаются (рис.1, хроматограмма 4), что связано со сшивкой наиболее высокомолекулярных макромолекул. Увеличение соотношения ТБХ к AlEt_2Cl до 50 к 1 и выше обеспечивает получение растворимых полибутадиенов во всем интервале выходов полимера. Как видно из данных табл.1, во всех экспериментах значения конверсий бутадиена заметно ниже, чем показатели выхода полимера. Это объясняется присутствием в макромолекулах полибутадиена значительного количества начальных *трет*-бутильных, а также концевых хлораллильных звеньев. Как будет показано далее, начальные *трет*-бутильные звенья образуются в результате

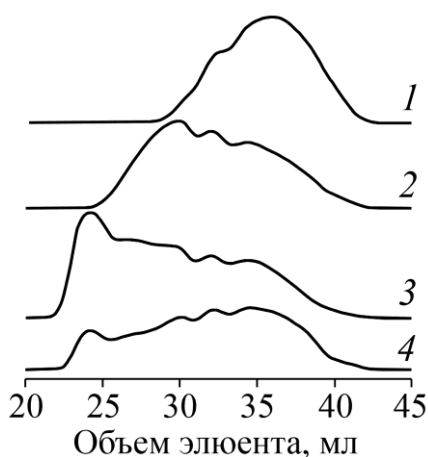


Рисунок 1 – Хроматограммы полимеров бутадиена, полученных при времени процесса 0.5 мин (1), 15 мин (2), 30 мин (3) и 60 мин (4). Условия: ТБХ/ AlEt_2Cl = 20, остальное см. в табл. 1.

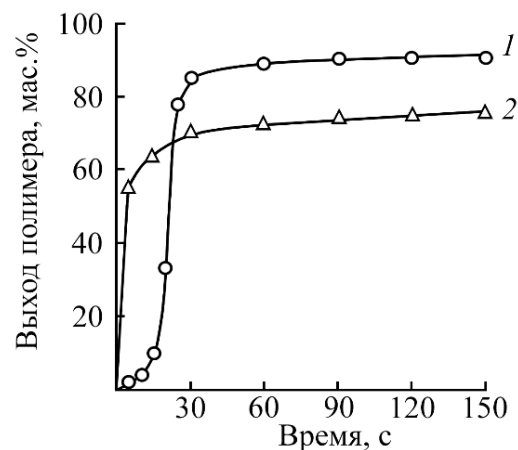


Рисунок 2 – Зависимость выходов полимера от времени полимеризации на системе AlEt_2Cl –ТБХ при температурах процесса минус 78 °С (1) и 20°С (2). Условия: ТБХ/ AlEt_2Cl = 100, остальное в табл. 1.

реакции инициирования процесса полимеризации бутадиена *трет*-бутильными катионами, а концевые хлораллильные звенья формируются в ходе реакции передачи растущей цепи на ТБХ. Каждое значение конверсии бутадиена рассчитывалось по данным ^{13}C ЯМР-спектра полимера с использованием разработанной методики, которая учитывает в общей массе полибутадиена содержание начальных *трет*-бутильных звеньев и хлора в концевых хлораллильных звеньях. Аналогичные результаты получены для полимеров, синтезированных под действием систем AlEt_2Cl –ТББ и AlEt_2Cl –ХМБ (табл.1).

Характерной чертой реакции полимеризации бутадиена является выраженный нестационарный характер процесса. Наиболее высокая скорость полимеризации бутадиена наблюдается на начальной стадии процесса (рис.2, зависимость 2). Анализ зависимостей $\ln M_0/M_t$ (M_0 – исходная, M_t – текущая концентрация бутадиена) от времени полимеризации показал, что первый порядок реакции по мономеру не наблюдается ни на одном участке кинетической кривой. Схожие закономерности были установлены для процессов полимеризации бутадиена в присутствии систем AlEt_2Cl –ТББ и AlEt_2Cl –ХМБ, однако полибутадиены, полученные на системе с участием ТББ, характеризуются значительно более низким уровнем средних молекулярных масс полимера (табл.1). Таким образом, варьирование природы АГ (ТБХ или ТББ) и соотношения АГ к AlEt_2Cl является удобным способом регулирования молекулярных параметров полибутадиена.

При уменьшении температуры полимеризации бутадиена до минус 78 °С наблюдается появление индукционного периода процесса, продолжительность которого составляет от 10 до 15 секунд (рис.2, зависимость 1). После окончания индукционного периода полимеризация бутадиена протекает с высокой

скоростью и выходом полимера. Интересно отметить, что в случае использования системы AlEt_3 – ТБХ продолжительность индукционного периода при температуре минус 78 °С возрастает до 15 минут, а в случае применения системы AlEtCl_2 –ТБХ индукционный период в процессе отсутствует.

Как видно из данных табл.1, с ростом продолжительности процесса полимеризации ненасыщенность полибутадиенов уменьшается с 61-62 до 50-51 мол.%. По внешнему виду синтезированные полимеры бутадиена представляют собой прозрачные вязкие жидкости светло-желтого цвета, характеризующиеся высокой скоростью высыхания пленок покрытий на их основе, следовательно, являются перспективными компонентами лакокрасочных материалов.

Строение полимерной цепи полибутадиенов изучалось методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии (рис.3). Установлено, что ненасыщенная часть основной полимерной цепи полибутадиена состоит на 80 мол.% из 1,4-*транс*- и на 20 мол.% из 1,2-звеньев. Начальные звенья макромолекул представляют собой

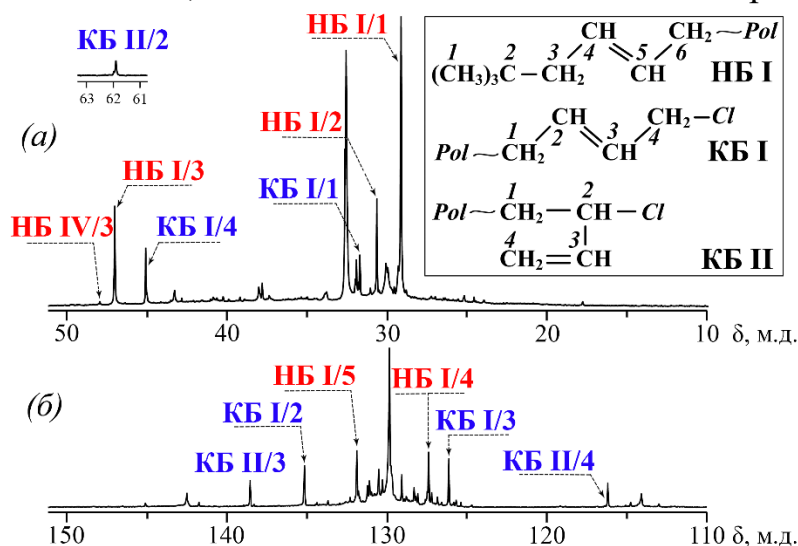


Рисунок 3 – Алифатическая (а) и олефиновая (б) области ^{13}C ЯМР-спектра полибутадиена, полученного на системе AlEt_2Cl –ТБХ. На спектре обозначены сигналы атомов углерода в начальной (НБ I) и концевых (КБ I и КБ II) звеньях полибутадиена.

трет-бутильные фрагменты инициатора полимеризации (ТБХ), связанные с 1,4-*транс*-звеном полибутадиена (рис.3, структура НБ I). Концевые звенья макромолекул представляют собой хлораллильные звенья с 1,4-*транс*- и 1,2-структурой (рис.3, звенья КБ I и КБ II соответственно). Строение основной полимерной цепи полибутадиенов, полученных на системах AlEt_2Cl – ТББ и AlEt_2Cl – ХМБ, не отличается от полибутадиена, синтезированного на системе AlEt_2Cl – ТБХ. Начальные звенья макромолекул также представляют собой углеводородные фрагменты инициаторов полимеризации (*трет*-бутильные или диметилпропановые группы), связанные с 1,4-*транс*-звеном полибутадиена. Концевыми звеньями являются хлораллильные или бромаллильные звенья с 1,4-*транс*- и 1,2-структурой. Следовательно, изучаемый процесс катионной полимеризации бутадиена под действием систем АОС–третичные АГ является удобным способом получения функциональных полимеров бутадиена с концевыми галогеналлильными звеньями.

На следующем этапе работы была исследована катионная полимеризация бутадиена под действием иницирующих систем на основе АОС в сочетании с вторичными АГ: изопропилхлоридом (ИПХ) или 2-хлорбутаном (2-ХБ). В литературе сведения о возможности иницирования процесса катионной полимеризации ненасыщенных соединений вторичными АГ в сочетании с кислотами Льюиса ограничиваются работой Д. Кеннеди, в которой показано, что ИПХ или 2-ХБ в сочетании с AlEt_2Cl не иницируют полимеризацию стирола в среде хлористого метила при температуре минус 50 °С. Однако, как видно из данных табл.2, при температуре 20 °С введение ИПХ или 2-ХБ в реакционную массу позволяет активировать процесс полимеризации бутадиена.

Таблица 2 – Результаты полимеризации бутадиена под действием систем AlEt_2Cl – ИПХ и AlEt_2Cl –2-ХБ¹

АГ	Время, мин	Выход полимера, мас. %	Молекулярные характеристики			Ненасыщенность, мол. %	² T _с , °С	³ T _р , °С
			M _n ·10 ⁻³ , г/моль	M _w ·10 ⁻³ , г/моль	M _w /M _n			
ИПХ	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	22.3	40	65	175
	240	65.4	5.7	242.8	42.6	40	66	180
2-ХБ	5	47.8	2.7	15.1	5.6	46	56	139
	30	61.4	3.2	24.1	7.5	44	59	156
	60	63.7	3.9	31.9	8.2	42	62	164
	240	67.6	5.0	81.5	16.3	41	64	176

¹Условия: 20 °С, $[\text{AlEt}_2\text{Cl}] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ИПХ}] = [\text{2-ХБ}] = 1.25$ моль/л, $[\text{C}_4\text{H}_6] = 2.0$ моль/л, CH_2Cl_2 . ² T_с – температура стеклования. ³ T_р – температура размягчения. НФ во всех полимерах отсутствует.

Наиболее высокие выходы полимера наблюдаются при мольном соотношении вторичных АГ к AlEt_2Cl в интервале от 100 до 250 к 1. Характерной особенностью процесса полимеризации бутадиена на системе AlEt_2Cl –вторичные АГ является наличие индукционного периода, длительностью от 1 до 2 минут (рис.4, зависимость 2). После завершения индукционного периода наблюдается стадия «быстрой» полимеризации до достижения 50-55 мас. % уровня выходов полимера. Затем скорость полимеризации уменьшается и наступает стадия «медленной» полимеризации (табл.2). Таким образом, процесс полимеризации бутадиена характеризуется выраженным нестационарным характером, что объясняется, как показали дополнительные кинетические эксперименты, дезактивацией части активных центров полимеризации. Уменьшение температуры полимеризации бутадиена до минус 30 °С приводит к увеличению продолжительности индукционного периода процесса полимеризации бутадиена до 110 минут, а при температуре минус 78 °С полимеризация бутадиена за исследованное время (24 часа) не протекает. Это позволяет объяснить, почему в работе Д. Кеннеди не наблюдалась полимеризация стирола под действием системы AlEt_2Cl –ИПХ. Время реакции при температуре

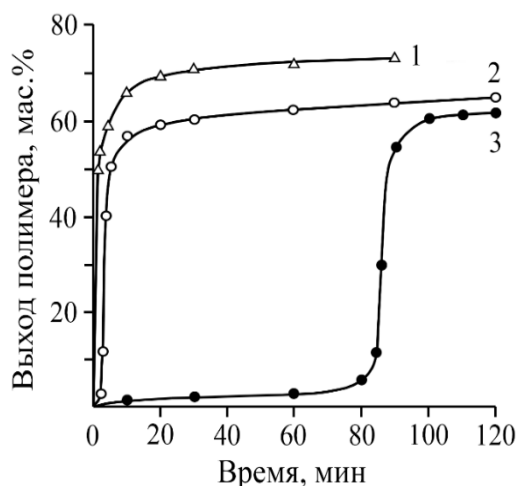


Рисунок 4 – Зависимость выхода полимера от продолжительности полимеризации бутадиена на системах AlEtCl_2 –ИПХ (1), AlEt_2Cl –ИПХ (2) и AlEt_3 –ИПХ (3). Условия: $[\text{AlEt}_3] = [\text{AlEt}_2\text{Cl}] = [\text{AlEtCl}_2] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ИПХ}] = 2.5$ моль/л, 20°C , CH_2Cl_2 .

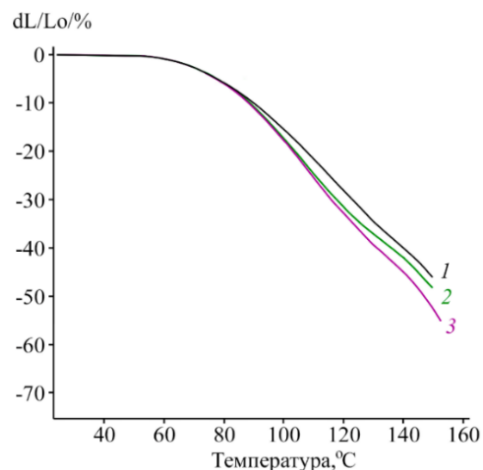


Рисунок 5 – Зависимость деформации полимера бутадиена, синтезированного на системе AlEt_2Cl – 2-ХБ, от температуры. Нагрузка 2.8 (1), 4.2 (2) и 5.6 (3) г/мм². Термомеханический анализатор NETZSCH 402 FI Hyperion. Выход полимера 61.4 мас. %.

минус 50°C составляло 5 минут, можно полагать, что индукционный период процесса полимеризации стирола был значительно больше, чем выбранное в работе время реакции.

Как видно из данных табл.2, изменение значений средних молекулярных масс и полидисперсности полибутадиена при увеличении продолжительности процесса полимеризации принципиально не отличается от ранее исследованных процессов на системах AlEt_2Cl – третичные АГ. Однако, полученный полибутадиен характеризуется существенно более низкими значениями ненасыщенности полимеров, которые находятся в интервале от 40 до 46 мол. % (табл.2). Поэтому, по внешнему виду полученные полибутадиены представляют собой растворимые твердые термопластичные полимеры. На рис.5 представлены термомеханические зависимости деформации полимера бутадиена от температуры, которые подтверждают, что полимер является термопластом и может перерабатываться известными методами.

Закономерности процессов полимеризации бутадиена на системах AlEt_3 –ИПХ и AlEtCl_2 –ИПХ (табл.3) во многом имеют схожий характер с полимеризацией этого мономера в присутствии системы AlEt_2Cl –ИПХ (табл.2). Однако, отличительной особенностью процесса на системе AlEt_3 –ИПХ является более длительный индукционный период процесса, продолжительность которого составляет 85 минут (рис. 4, зависимость 3). Напротив, полимеризация бутадиена на системе AlEtCl_2 –ИПХ протекает без индукционного периода (рис.4, зависимость 1) с получением растворимого полибутадиена. По внешнему виду полибутадиены, полученные на системах AlEt_3 –ИПХ и AlEtCl_2 – ИПХ, также

Таблица 3 – Результаты полимеризации бутадиена под действием систем AlEt_3 – ИПХ и AlEtCl_2 – ИПХ в зависимости от мольного соотношения АГ к АОС¹

АОС	ИПХ АОС	Время, мин	Выход полимера, мас. %	Молекулярные характеристики			Ненасы- щенность, мол. %	T _p , °C
				M _n ·10 ⁻³ , г/моль	M _w ·10 ⁻³ , г/моль	M _w /M _n		
AlEt_3	0	1440	0.8	—	—	—	—	—
	100	80	7.5	—	—	—	—	—
		85	52.3	3.7	10.8	2.9	45	148
		100	58.6	4.7	37.2	7.9	43	164
		240	64.3	5.3	183.8	34.7	41	175
AlEtCl_2	0	2	9.6	—	—	—	—	—
		5	14.5	9.8	20.7	2.1	47	—
		30	32.4	15.4	61.9	4.0	43	157
		60	43.7 ²	—	—	—	—	—
	100	2	53.4	3.8	32.8	8.6	46	153
		5	59.2	4.2	42.5	10.1	44	167
		30	68.9	4.9	241.8	49.3	42	176
		240	74.5	6.1	350.6	57.5	40	184

¹ Условия: 20°C, $[\text{AlEt}_3]=[\text{AlEtCl}_2]=5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{C}_4\text{H}_6]=2.0$ моль/л, CH_2Cl_2 . ² Содержание НФ в полимере 56.4 мас.%, в остальных полимерах НФ отсутствует.

представляют собой твердые термопластичные полимеры с высокой температурой размягчения (табл.3).

Строение полибутадиенов, полученных в присутствии иницирующих систем АОС–вторичные АГ, изучали комбинацией различных методов одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии. На рис.6 представлены алифатические области ¹³С ЯМР-спектра полибутадиена, синтезированного на системе AlEt_2Cl –ИПХ.

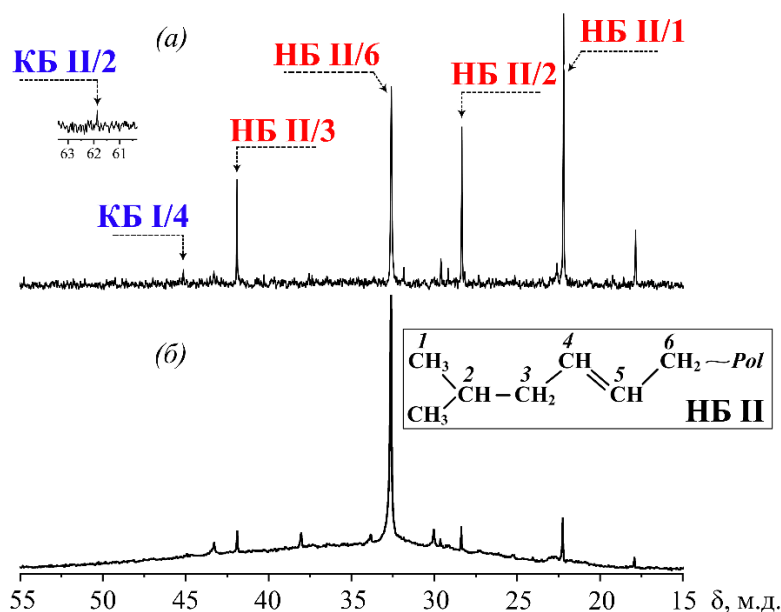


Рисунок 6 – Алифатические области ¹³С ЯМР-спектров полибутадиена, полученного на системе AlEt_2Cl –ИПХ, с T₂-фильтром (а) и без фильтра (б). На спектре обозначены сигналы атомов углерода в начальной (НБ II) и концевых (КБ I и КБ II) звеньях полибутадиена.

Установлено, что ненасыщенная часть основной полимерной цепи полибутадиена характеризуется одинаковым строением с полимером, синтезированным на системе AlEt_2Cl –ТБХ. Начальные звенья макромолекул

представляют собой изопропильные группы, связанные с 1,4-*транс*-звеном полибутадиена (рис.6, структура НБ II). Об этом свидетельствует значительное увеличение интенсивностей сигналов метильных атомов углерода НБ II/1, метинового атома углерода НБ II/2 и метиленового атома углерода НБ II/3 на ^{13}C ЯМР-спектре с T_2 -фильтром (рис.6а), который позволяет значительно повысить интенсивность сигналов атомов углерода в терминальных звеньях. Строение начального звена было дополнительно подтверждено данными DEPT-135° ^{13}C ЯМР-спектра, а также ^1H , ^{13}C HSQC и HMBC 2D ЯМР-спектров. Что касается концевых звеньев, то на ^{13}C ЯМР-спектрах с T_2 -фильтром (рис.6а) обнаружены слабые по интенсивности сигналы с химическими сдвигами (δ) 45.0 и 61.9 м.д., которые принадлежат атомам углерода в концевых хлораллильных звеньях с 1,4-*транс*- (КБ I) и 1,2-(КБ II) структурой. На «стандартном» ^{13}C ЯМР-спектре (рис.6б) сигналы атомов углерода КБ I/4 и КБ II/2 отсутствуют, что говорит о чрезвычайно низком содержании концевых хлораллильных звеньев в полибутадиене (на уровне 0.1-0.2 мол.%).

Что касается первичных АГ, то из литературы известно, что такие соединения в сочетании с кислотами Льюиса, как правило, не инициируют катионную полимеризацию 1,3-диенов. Действительно, добавление *n*-бутилхлорида в реакционную массу не приводит к активации процесса полимеризации бутадиена в присутствии AlEt_2Cl (табл.4).

Таблица 4 – Результаты полимеризации бутадиена на системах AlEt_2Cl – первичные АГ¹

АГ	Время, мин	Выход полимера, мас. %	Молекулярные характеристики			Ненасыщенность, мол. %	$^2 T_c$, °C	$^3 T_p$, °C
			$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n			
НБХ	240	2.8	—	—	—	—	—	—
ИБХ	10	4.8	—	—	—	—	—	—
	15	28.0	5.4	27.1	5.0	51	—	< 20
	30	42.6	7.7	58.6	7.6	48	56	102
	60	52.4	8.2	143.9	17.5	46	61	153
	240	60.6	9.3	221.5	23.8	43	64	165

¹ Условия: 20°C, $[\text{AlEt}_2\text{Cl}] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{НБХ}] = [\text{ИБХ}] = 5.0 \cdot 10^{-1}$ моль/л, $[\text{C}_4\text{H}_6] = 2.0$ моль/л, CH_2Cl_2 .

Исключением из этого правила являются системы, содержащие изобутилхлорид (ИБХ). Как видно из данных табл.4, добавление ИБХ позволяет активировать полимеризацию бутадиена, при этом процесс полимеризации характеризуется наличием индукционного периода длительностью от 10 до 15 минут. С увеличением выхода полимера значительно возрастают значения M_w и M_w/M_n полибутадиена, а также уменьшается его ненасыщенность с 51 до 43 мол.% от теоретической. При выходах полимера 42.6 мас.% и выше полибутадиены представляют собой твердые термопластичные полимеры с высокими температурами стеклования и размягчения (табл.4).

При анализе ^{13}C ЯМР-спектров полибутадиена, полученного на системе AlEt_2Cl –ИБХ, было установлено, что в спектрах отсутствуют сигналы атомов углерода начального звена, представляющего собой изобутильную группу, связанную со звеном полибутадиена. С другой стороны, на спектрах наблюдаются отчетливые сигналы с δ 29.2, 30.7, 47.0, 127.4 и 131.9 м.д., которые соответствуют положению атомов углерода в начальном звене, представляющим собой *трет*-бутильную группу, связанную с 1,4-*транс*-звеном полибутадиена (структура НБ I, рис.3). Строение начального *трет*-бутильного звена было дополнительно подтверждено данными DEPT-135° ^{13}C ЯМР-спектра, а также ^1H , ^{13}C HSQC и HMBC 2D ЯМР-спектрами. Установлено, что присутствие начальных *трет*-бутильных звеньев в полибутадиене объясняется протеканием реакции изомеризации изобутильного катиона в *трет*-бутильный, который и является истинным инициатором катионной полимеризации бутадиена. Что касается концевых звеньев, то важно отметить отсутствие на ^{13}C ЯМР-спектрах полибутадиена сигналов атомов углерода концевых хлораллильных звеньев.

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

В табл. 5 представлены результаты полимеризации изопрена в присутствии иницирующих систем, состоящих из AlEt_2Cl в сочетании с третичными АГ (ТБХ, ТББ, ХМБ) или вторичным АГ (ИПХ).

Таблица 5 – Результаты полимеризации изопрена под действием систем AlEt_2Cl – третичные или вторичные АГ в зависимости от природы АГ¹.

АГ	Время, мин	Выход полимера, мас. %	Конверсия изопрена, мас. %	Молекулярные характеристики			Ненасыщенность, мол. %	T _c , °C	T _p , °C
				M _n ·10 ⁻³ , г/моль	M _w ·10 ⁻³ , г/моль	M _w /M _n			
–	240	3.0	–	–	–	–	–	–	–
ТБХ	0.5	54.2	51.6	2.2	9.0	4.1	50	30	<20
	5.0	68.5	64.8	2.7	15.3	5.7	48	48	103
	30.0	88.3	83.7	3.6	38.9	10.8	44	56	117
	60.0	93.4	87.9	3.7	64.1	17.3	43	58	124
ТББ	0.5	66.8	60.6	1.2	3.8	3.2	50	24	47
	5.0	79.6	71.0	1.5	5.1	3.4	47	46	65
	60.0	99.1	89.6	2.1	10.1	4.8	44	56	102
ХМБ	0.5	48.4	46.2	2.4	8.4	3.5	51	18	41
	5.0	62.5	59.1	2.7	12.3	4.6	47	45	98
	30.0	79.5	75.4	3.2	24.6	7.7	45	52	104
	60.0	87.7	82.1	3.6	34.6	9.6	44	54	110
ИПХ	2.0	12.5	–	3.9	11.3	2.9	52	12	–
	5.0	47.3	–	4.3	58.6	13.6	45	52	106
	10.0	56.3	–	4.5	158.1	35.1	44	55	124
	15.0	62.6	–	4.6	500.7	108.8	41	58	132
	30.0	74.8 ²	–	–	–	–	–	–	–

¹Условия: 20 °C, $[\text{AlEt}_2\text{Cl}] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{АГ}] = 0.5$ моль/л, CH_2Cl_2 . ²Содержание НФ в полимере 29.2 мас. %.

Полимеризация изопрена под действием AlEt_2Cl без добавок АГ протекает с низкой скоростью, выход полимера за 4 часа процесса составляет 3.0 мас.% (табл.5). Введение в реакционную массу третичных или вторичных АГ активизирует процесс полимеризации изопрена. Независимо от природы третичных АГ полимеризация изопрена при температуре 20 °С протекает без индукционного периода с высокой скоростью и выходом полимера. Как и в случае полимеризации бутадиена (табл.1) значения конверсий изопрена заметно ниже, чем величины выходов полимера (табл.5), что связано с присутствием в макромолекулах полиизопрена начальных звеньев, представляющих собой углеводородный фрагмент АГ и концевых галогеналлильных звеньев. Все полимеры изопрена, синтезированные на системах с участием третичных АГ, не содержат в своем составе НФ. Установлено, что варьирование соотношения АГ к AlEt_2Cl или природы АГ (ТБХ или ТББ) является удобным методом регулирования молекулярных характеристик полимера. С ростом конверсии изопрена ненасыщенность полимера уменьшается с 50-51 мол.% до 43-44 мол.%, что существенно ниже, чем ненасыщенность полибутадиена, синтезированного на системах AlEt_2Cl –третичные АГ (табл.1). При уменьшении ненасыщенности полиизопрена до уровня 47-48 мол.% и ниже резко увеличиваются значения температур стеклования и размягчения полимеров (табл.5). Полученные в таких условиях полиизопрены по внешнему виду представляют собой твердые термопластичные полимеры.

На рис.7 представлены термомеханические зависимости деформации полимеров от температуры для полимеров, полученных на системе AlEt_2Cl –ТБХ.

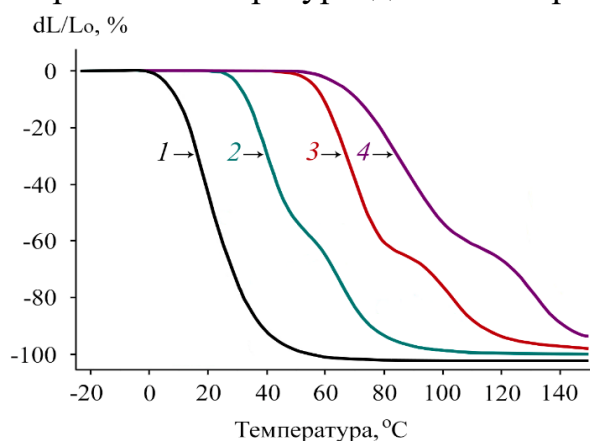


Рисунок 7 — Зависимости деформации полимеров от температуры для полиизопренов, синтезированных на системе AlEt_2Cl –ТБХ, при различной продолжительности процесса полимеризации: 1 – 5 с, 2 – 5 мин, 3 – 60 мин, 4 – 1440 мин. Нагрузка 2.8 г/мм².

Характер термомеханических зависимостей подтверждает, что синтезированные полимеры изопрена являются термопластами.

Снижение температуры процесса с 20 до минус 78°С приводит к уменьшению скорости полимеризации изопрена на системе AlEt_2Cl –ТБХ, появлению индукционного периода процесса и увеличению значений средних молекулярных масс и ненасыщенности полимера. Полиизопрен, синтезированный при температурах минус 78°С, по внешнему виду представляет собой прозрачную

вязкую жидкость с температурой стеклования ниже 0°C. Такое изменение физико-химических характеристик полиизопрена объясняется более высоким уровнем ненасыщенности полимеров, который находится в интервале от 71 до 82 мол.%.

Процессы полимеризации изопрена под действием систем $\text{AlEt}_3\text{--ТБХ}$ и $\text{AlEtCl}_2\text{--ТБХ}$ при температуре 20°C имеют схожий характер с аналогичными для системы $\text{AlEt}_2\text{Cl--ТБХ}$ и также позволяют синтезировать растворимые твердые термопластичные полимеры с высокими значениями T_c и T_p .

Характерной особенностью катионной полимеризации изопрена под действием систем AlEt_2Cl –вторичные АГ является формирование НФ в составе образующегося полимера при достижении 70-75 мас.% уровня выхода полимеров (табл.5). Это в значительной мере отличает полимеризацию изопрена от процесса полимеризации бутадиена на системе AlEt_2Cl –ИПХ, в котором образование НФ не наблюдается даже при высоких выходах полимера.

Строение полиизопренов, полученных в присутствии иницирующих систем АОС–третичные АГ, было изучено комбинацией различных методов ЯМР спектроскопии. На рис.8 представлены алифатическая и олефиновая области ^{13}C ЯМР-спектра полиизопрена, синтезированного на системе $\text{AlEt}_2\text{Cl--ТББ}$.

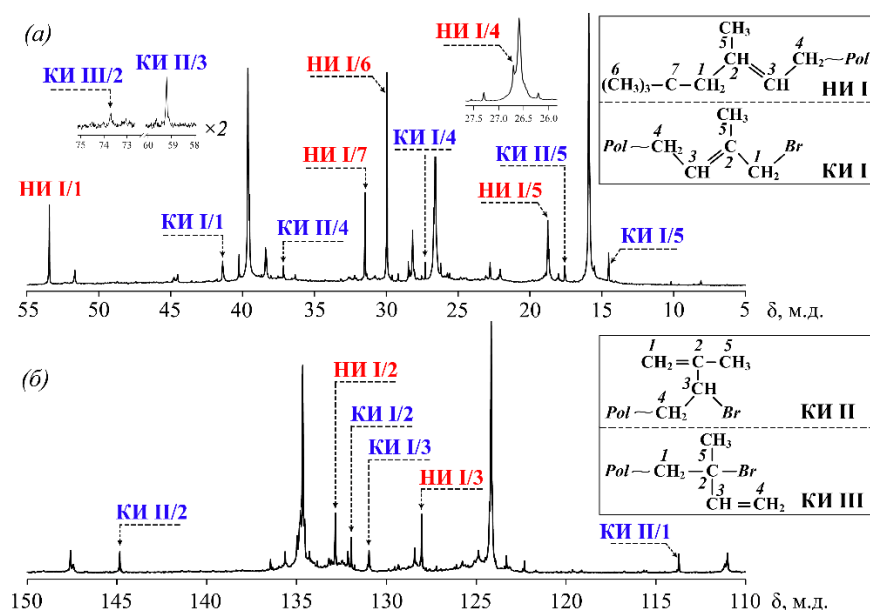


Рисунок 8 – Алифатическая (а) и олефиновая (б) области ^{13}C ЯМР-спектра полиизопрена, полученного на системе $\text{AlEt}_2\text{Cl--ТББ}$. На рисунке обозначены сигналы атомов углерода в начальных и конечных звеньях полимера.

Количественный расчет содержания структурных звеньев в основной полимерной цепи полиизопрена показал следующие результаты: содержание 1,4-*транс*-звеньев – 93 мол.%, 1,2-звеньев – 3 мол.% и 3,4-звеньев – 4 мол.%. Начальные звенья полимерной цепи представляют собой *трет*-бутильные фрагменты инициатора (ТББ), связанные с 1,4-*транс*-звеном полибутадиена (рис.8, структура НИ I). Концевые звенья макромолекул представляют собой бромаллильные звенья с 4,1-*транс*-, 4,3- и 1,2-структурой (рис.8, структуры КИ I, КИ II и КИ III соответственно). Присутствие концевых галогеналлильных звеньев в полиизопренах, синтезированных на системах АОС–третичные АГ, расширяет возможность последующей модификации полимера, например, с использованием реакции их нуклеофильного замещения.

3.3. Закономерности катионной полимеризации пентадиена под действием АОС в сочетании с изопропилхлоридом.

Полимеризация пентадиена в присутствии AlEt_3 , AlEt_2Cl и AlEtCl_2 без добавок ИПХ в реакционную массу протекает с низкой скоростью. Введение в реакционную массу ИПХ позволяет активировать процесс полимеризации пентадиена и получить растворимые полимеры во всем интервале выходов полимера (табл.6).

Таблица 6 – Результаты полимеризации пентадиена под действием систем АОС–ИПХ в зависимости от природы АОС¹

АОС	Время, мин	Выход полимера, мас. %	Молекулярные характеристики			Ненасыщенность, мол. %	T_p , °C
			$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n		
AlEt_3	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
AlEt_2Cl	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
	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
AlEtCl_2	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
	240	95.8	5.0	23.7	4.7	60	90
	1440	99.0	5.1	25.1	4.9	59	91

Условия: 20°C, $[\text{АОС}] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ИПХ}] = 1.25$ моль/л, CH_2Cl_2 . НФ во всех полимерах отсутствует.

Изученные процессы полимеризации пентадиена характеризуются нестационарным характером и в случае использования систем AlEt_3 –ИПХ и AlEt_2Cl –ИПХ имеют индукционные периоды, продолжительность которых составляет соответственно 3 мин и 32 мин (табл.6). Напротив, полимеризация пентадиена в присутствии системы AlEtCl_2 –ИПХ протекает без индукционного периода, что совпадает с результатами, полученными для полимеризации бутадиена и изопрена. С ростом выхода полимера увеличиваются значения M_n , M_w и M_w/M_n полимеров, а также уменьшаются величины их ненасыщенности. При достижении выходов полимера 90 мас.% и выше полипентадиены представляют собой твердые термопластичные полимеры с температурами размягчения в интервале от 80 до 91°C (табл.6). Согласно данным ЯМР-спектроскопии полипентадиен в составе основной полимерной цепи содержит 69 мол.% 1,4-*транс*-; 23 мол.% 1,2-*транс*-; 5 мол.% 1,2-*цис*- и 3 мол.% 3,4-звеньев. Начальные звенья макромолекул представляют собой изопропильные группы, связанные с 1,4-*транс*-звеном полимера. На ^{13}C ЯМР-спектрах с T_2 -фильтром полипентадиена

обнаружены слабые по интенсивности сигналы атомов углерода концевых хлораллильных звеньев с 4,1-*транс*-структурой.

3.4. Общие черты, специфические особенности и предполагаемые механизмы изученных процессов катионной полимеризации 1,3-диенов.

Сопоставительный анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что изученные процессы катионной полимеризации 1,3-диенов под действием систем АОС–АГ протекают с высокой скоростью и выходом полимера, а синтезированные полидиены характеризуются широкой полидисперсностью и пониженной ненасыщенностью. Однако, для каждого мономера и иницирующей системы были выявлены свои специфические особенности. Так, во всех случаях индукционные периоды в процессах полимеризации 1,3-диенов отсутствуют только в случае использования иницирующих систем AlEtCl_2 –АГ. При использовании систем на основе AlEt_3 или AlEt_2Cl в сочетании с третичными АГ индукционные периоды процессов полимеризации бутадиена и изопрена обнаружены в случае отрицательных температур процессов, а при применении данных систем в сочетании с вторичными АГ индукционные периоды полимеризации 1,3-диенов наблюдаются и при температуре 20°C.

Из литературы известно, что взаимодействие AlEt_3 с избытком ТБХ приводит к последовательному образованию AlEt_2Cl и AlEtCl_2 , а также продуктов алкилирования ТБХ, причем скорость реакции резко увеличивается с ростом температуры от минус 78 до 20 °С. С другой стороны, реакция AlEt_3 с вторичными АГ, например, ИПХ, протекает с относительно низкой скоростью только при температурах 20°C и выше. Это позволяет предположить, что во всех случаях активный центр полимеризации образуется из AlEtCl_2 , а при использовании систем на основе AlEt_3 или AlEt_2Cl этилалюминийдихлорид образуется в реакционной массе «*in situ*» в ходе реакции исходных АОС и АГ. С другой стороны, согласно данным ЯМР-спектроскопии в составе макромолекул полидиенов всегда присутствуют начальные звенья, представляющие собой углеводородные фрагменты третичных или вторичных АГ. Например, начальные звенья в полибутадиене, полученном на системе AlEt_2Cl –ТБХ, представляют собой *трет*-бутильные группы (рис.3), следовательно, иницирование процесса полимеризации бутадиена осуществляется *трет*-бутильными катионами. Учитывая полученные результаты, на схеме 1 представлен предполагаемый механизм реакции иницирования на примере катионной полимеризации бутадиена под действием системы AlEt_2Cl –ТБХ. На первой стадии процесса происходит взаимодействие AlEt_2Cl с ТБХ, что приводит к образованию AlEtCl_2 и смеси насыщенных углеводородов (**R**). Затем, при взаимодействии AlEtCl_2 с

ТБХ образуется ионная пара **а**. При внедрении первой молекулы бутадиена в ионную пару **а** формируется активный центр полимеризации **А** (схема 1), который далее генерирует полимерную цепь полибутадиена с начальным *трет*-бутильным звеном. Рост полимерной цепи протекает путем последовательного внедрения молекул мономера на активном центре полимеризации **А** с образованием растущего макрокатиона **В** (схема 1).

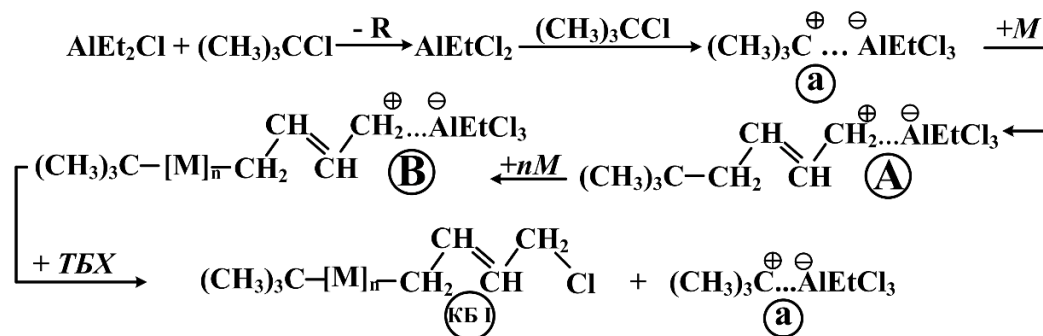


Схема 1 – Предполагаемые механизмы реакций инициирования, роста полимерной цепи и передачи растущей цепи на АГ в процессе катионной полимеризации бутадиена на системе $\text{AlEt}_2\text{Cl-TBX}$. **R** – смесь насыщенных углеводородов, **M** – бутадиен.

Сравнительный анализ кинетических профилей реакций катионной полимеризации бутадиена, изопрена и пентадиена под действием систем АОС – третичные АГ (табл.1 и 5) и АОС – вторичные АГ (табл.2, 5, 6) позволяет сделать вывод, что изученные 1,3-диены по активности в процессах катионной полимеризации располагаются в следующий ряд:

пентадиен > бутадиен > изопрен.

Что касается реакции передачи растущей цепи в изученных процессах катионной полимеризации 1,3-диенов, то следует отметить, что макромолекулы полибутадиенов и полиизопренов, синтезированных на системах АОС – третичные АГ, во всех случаях содержат в своем составе существенное количество галогеналлильных концевых звеньев (рис.3 и 8), образующихся в результате известной реакции передачи растущей цепи на третичный АГ. Механизм данной реакции представлен на схеме 1. В результате протекания данной реакции образуются два типа концевых хлораллильных звеньев (рис.3) с 1,4-*транс*- (КБ I) и 1,2-структурой (КБ II, на схеме 1 не показана), а также происходит процесс регенерации исходной ионной пары «а», который обеспечивает сохранение активных центров полимеризации в системе. Характерной чертой полибутадиена, полученного на системе $AlEt_2Cl$ –вторичный АГ (ИПХ), является чрезвычайно низкое содержание концевых хлораллильных звеньев (рис.6). Таким образом, вторичные АГ в сочетании с АОС являются относительно активными инициаторами процесса полимеризации 1,3-диенов, но при этом характеризуются чрезвычайно низкой активностью в реакциях передачи растущей цепи на АГ.

Другой реакцией передачи растущей цепи в ходе катионной полимеризации 1,3-диенов является реакция передачи растущей цепи на двойную связь полидиена. Об этом свидетельствует значительное увеличение значений M_w и M_w/M_n полидиенов в ходе реакции полимеризации (рис.1), а также уменьшение ненасыщенности (табл.1-6). Механизм реакции передачи растущей цепи на двойную связь полимера с образованием разветвленных макромолекул достаточно подробно изучен в литературе и представлен на схеме 2 на примерах процессов катионной полимеризации бутадиена под действием систем $AlEt_2Cl$ –ТБХ и $AlEt_2Cl$ –ИПХ.

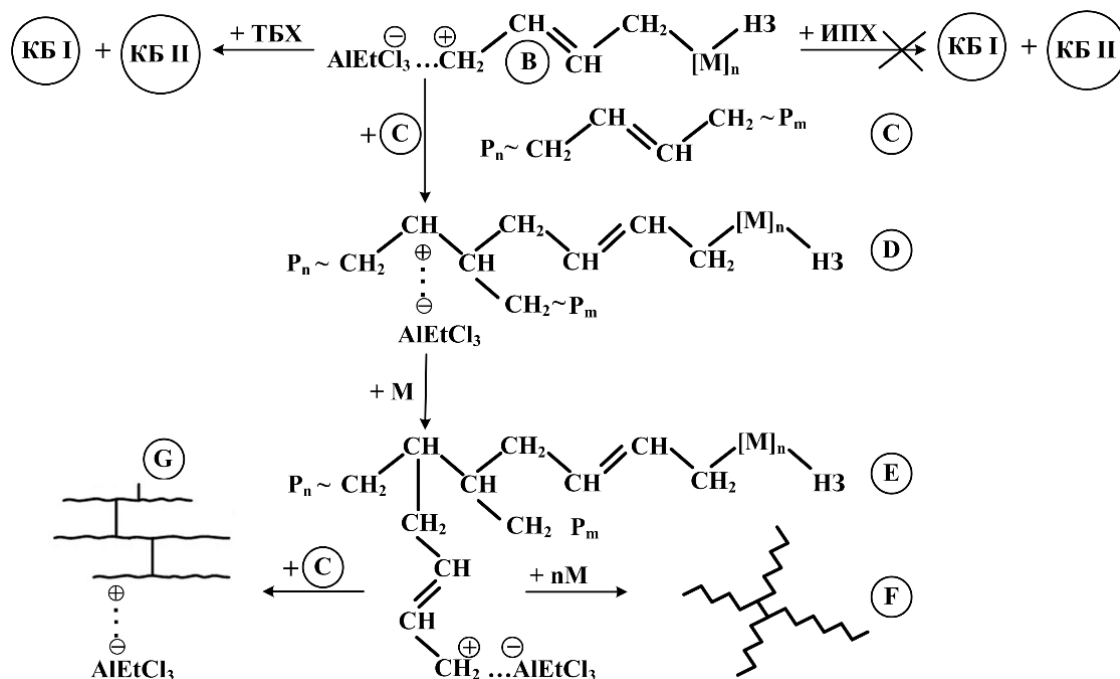


Схема 2 – Предполагаемый механизм передачи растущей цепи на двойную связь полимера на примере процесса катионной полимеризации бутадиена под действием систем $AlEt_2Cl$ –ТБХ и $AlEt_2Cl$ –ИПХ. НЗ = tBu или iPr , М – бутадиен.

Взаимодействие растущего макрокатиона **В** с двойной связью другой макромолекулы **С** приводит к формированию макрокатиона **Д**, который в присутствии мономера образует разветвленные макромолекулы **Е**, **Ф** и **Г** (схема 2). Важно отметить, что реакции передачи растущей цепи на АГ и на двойную связь полимера являются конкурирующими и протекают одновременно в течение всего процесса полимеризации. Примером взаимосвязи реакций передачи растущей цепи на АГ и двойную связь полимера является процесс полимеризации бутадиена при замене ТБХ на ИПХ в иницирующей системе на основе $AlEt_2Cl$. Это приводит к значительному уменьшению вероятности протекания реакции передачи растущей цепи на АГ, что подтверждается данными ЯМР-спектроскопии (рис.6). 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 (табл.1 и 2). Таким образом, изменение природы и исходной концентрации АГ в системе позволяет контролировать не только молекулярные параметры, но и ненасыщенность, а также 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 схожих условиях на системах АОС–третичные АГ значения ненасыщенности получаемых полимеров изопрена всегда существенно ниже, чем полимеров бутадиена (табл.1 и 5). 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°C) температурой стеклования. Напротив, полимеры изопрена, синтезированные в идентичных условиях характеризуются значительно более низкой ненасыщенностью (41-48 мол.%) и, соответственно, значительно более высокой температурой стеклования (56-60°C).

Другим ярким примером влияния природы 1,3-диена на характеристики получаемых полимеров являются результаты реакции полимеризации бутадиена, изопрена и пентадиена на системах AlEt_2Cl – вторичные АГ. Так, полимеризация бутадиена под действием системы AlEt_2Cl – ИПХ (табл.2) приводит к получению полностью растворимых твердых термопластичных полимеров с низкой ненасыщенностью (40-46 мол.%) и высокой температурой стеклования (56-66 °C) и размягчения (138-184 °C). Аналогичные твердые полимеры были получены при полимеризации пентадиена (табл.6), однако синтезированные полипентадиены характеризуются заметно более высокой ненасыщенностью (59-63 мол.%) и более низкой температурой размягчения (84-91°C). Напротив, при полимеризации изопрена на системе AlEt_2Cl – ИПХ при достижении 70-75 уровня выхода полимеров были получены сшитые нерастворимые полимеры (табл.5). Следовательно, наиболее высокая реакционная способность двойной связи в реакции передачи растущей цепи на полимер также зафиксирована для двойной связи 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 по отношению к вышеуказанной зависимости скорости полимеризации изученных 1,3-диенов под действием иницирующих систем АОС–вторичные АГ. Следовательно, 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.

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 иницирующих 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°C 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 иницирования 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°C. 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 иницирования 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.

Установлено, что по реакционной способности двойных связей вступать в реакцию передачи растущей цепи на двойную связь полимера 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 иницирующей 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 ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Rozentsvet V. A., Sablina N. A., **Ulyanova D. M.**, Kuznetsova M. G., Kostjuk S. V., Tolstoy P. M. A New Approach toward Investigation of Structure of Terminal Units of Poly(1,3-Pentadiene) using T₂-Filtered NMR Spectroscopy // *Macromolecular Chemistry and Physic.* 2020. V. 221. P. 2000168 (1-7).
2. Розенцвет В. А., Саблина Н. А., **Ульянова Д. М.**, Толстой П. М., Новаков И. А. Полимеризация изопрена под действием катионных каталитических систем на основе триэтилалюминия // *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах.* 2021. Т. 499. С. 66-70.
3. Розенцвет В. А., **Ульянова Д. М.**, Саблина Н. А., Кузнецова М. Г., Толстой П. М. Полимеризация 1,3-пентадиена под действием катионных каталитических систем на основе алюминийорганических соединений // *Известия академии наук. Серия химическая.* 2022. Т. 71. №4. С. 787-795.
4. Rozentsvet V. A., **Ulyanova D. M.**, Sablina N. A., Kostjuk S. V., Tolstoy P. M., Novakov I. A. Cationic polymerization of butadiene using alkyl aluminum compounds as co-initiators: an efficient approach toward solid polybutadienes // *Polymer Chemistry.* 2022. V. 13. P. 1596-1607.
5. Розенцвет В. А., **Ульянова Д. М.**, Саблина Н. А., Брунилин Р. В., Толстой П. М. Синтез низкомолекулярных полимеров бутадиена с использованием катионных каталитических систем на основе диэтилалюминийхлорида // *Кинетика и катализ.* 2023. Т. 64. С. 65-77.
6. Розенцвет В. А., **Ульянова Д. М.**, Саблина Н. А., Толстой П. М., Кузнецова М. Г. Катионная полимеризация бутадиена с изомеризацией строения инициатора // *Известия Академии наук. Серия химическая.* 2023. Т. 72. №9. С. 2180-2190.
7. Rozentsvet V. A., **Ulyanova D. M.**, Sablina N. A., Kostjuk S. V., Sidorenko N. V. Tolstoy P. M. Diethylaluminum chloride-co-initiated cationic polymerization of isoprene: dramatic effect of the nature of alkyl halide on the properties of synthesized polymers // *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry.* 2023. V. 60, № 10. P. 705-716.
8. Розенцвет В. А., Саблина Н. А., **Ульянова Д. М.**, Толстой П. М. Структурная характеристика низкомолекулярного полибутадиена, синтезированного под действием катионной иницирующей системы // *Известия Академии наук. Серия химическая.* 2024. Т. 73. №4. С. 1035 – 1045.

Подписано в печать: __.04.2025 г.

Формат 60 x 84 1/8. Бумага офсетная. Печать оперативная. Усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ No.

Отпечатано в типографии АНО «Арт Принт» 445000, г. Тольятти, Студенческий пер., 3 А тел.: (846) 242-37-07

Дата печати номера: __.04.2025 г.