

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра _____ Химическая технология и ресурсосбережение _____
(наименование)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Синтез полибутадиена методом катионной полимеризации, определение его строения и разработка принципиальной технологической схемы производства

Студент

Д. М. Ульянова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

д.х.н., В. А. Розенцвет

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Содержание

Введение.....	4
1 Методы получения низкомолекулярных полимеров бутадиена	8
1.1 Радикальная полимеризация бутадиена.....	8
1.2 Анионная полимеризация бутадиена	17
1.3 Ионно-координационная полимеризация бутадиена.....	26
1.4 Катионная полимеризация бутадиена	33
1.5 Области применения низкомолекулярных полибутадиенов	40
1.6 Заключение.....	Ошибка! Закладка не определена.
2 Экспериментальная часть	48
2.1 Исходные вещества.....	48
2.2 Проведение процесса полимеризации бутадиена.....	50
2.2.1 Приготовление каталитических систем.....	50
2.2.2 Проведение процесса катионной полимеризации	50
2.2.3 Очистка полимера бутадиена от остатков каталитической системы	51
2.3 Характеристики полибутадиена	51
2.3.1 Определение нерастворимой фракции в полученном полимере	51
2.3.2 Определение молекулярных характеристик полимеров.....	52
2.3.3 Определение ненасыщенности и содержания структурных звеньев в полибутадиене	52
2.3.4 Определение времени высыхания пленок полимеров на основе синтезированного полибутадиена.....	54
2.3.5 Проведение реакции модификации «катионного» полибутадиена пара-фенилендиамином.....	54
3 Обсуждение результатов	56
3.1 Катионная полимеризация бутадиена в присутствии каталитической системы тетрагидрид титана – трифторуксусная кислота	56
3.1.1 Закономерности процесса полимеризации бутадиена	56
3.1.2 Микроструктура основной полимерной цепи «катионного» полибутадиена, синтезированного на каталитической системе $TiCl_4 - CF_3COOH$	62

3.1.3	Строение начальных и концевых звеньев полимерной цепи «катионного» полибутадиена, синтезированного на каталитической системе $TiCl_4 - CF_3COOH$	68
3.2	Полимеризация бутадиена под действием каталитической системы $TiCl_4$ – трет-бутилхлорид.....	72
3.2.1	Закономерности процесса полимеризации бутадиена.....	72
3.2.3	Предполагаемый механизм процесса катионной полимеризации бутадиена под действием каталитической системы $TiCl_4 - (CH_3)_3CCl$	88
3.3	Разработка принципиальной технологической схемы производства «катионного» полибутадиена	92
3.3.1	Технологические решения, принятые в основу при разработке принципиальной технологической схемы производства полибутадиена.	92
3.3.2	Описание принципиальной технологической схемы производства «катионного» полибутадиена	93
3.3.3	Расчет материального баланса производства «катионного» полибутадиена по предложенной технологии	96
3.4	Общая характеристика и практическое применение синтезированных полимеров бутадиена.....	97
3.4.1	Некоторые физико-химические свойства синтезированного низкомолекулярного полимера бутадиена.....	97
3.4.2	Возможные области применения синтезированных полимеров	98
	Заключение	103
	Список используемой литературы и используемых источников.....	105

Введение

Актуальность настоящего исследования. Низкомолекулярные полимеры бутадиена широко используются в промышленности в производстве ракетного топлива, лакокрасочных, герметизирующих и антикоррозионных композиций, а также в качестве пластификаторов резиновых смесей при изготовлении шин. В настоящее время промышленное производство низкомолекулярных полибутадиенов осуществляется с применением методов анионной и радикальной полимеризации, которые характеризуются сложной технологией, необходимостью применения дорогостоящих инициаторов и регуляторов молекулярной массы полимера, а также стадий водной отмывки полимера от продуктов разложения каталитических систем. Это обуславливает высокую стоимость низкомолекулярных полимеров бутадиена, что препятствует широкому использованию этих полимеров в промышленности.

Низкомолекулярные полибутадиены, синтезированные методом катионной полимеризации, также могут являться перспективными компонентами лакокрасочных, герметизирующих и антикоррозионных композиций. Преимуществами метода катионной полимеризации бутадиена являются невысокая стоимость каталитических систем, возможность получения низкомолекулярных полимеров бутадиена без добавок регуляторов молекулярной массы и высокая скорость полимеризации бутадиена. Недостатками процесса катионной полимеризации бутадиена являются высокая вероятность формирования в полимере нерастворимой фракции (гель-фракции), а также невысокий конечный выход полимера. Это не позволяет использовать процесс катионной полимеризации бутадиена в практических целях. В этой связи, исследование закономерностей процесса катионной полимеризации бутадиена и поиск эффективных способов получения полностью растворимых полимеров с контролируемой молекулярной массой являются актуальными и своевременными.

Объект исследования. Объектом исследования является процесс катионной полимеризации бутадиена, обеспечивающий получение полностью растворимого низкомолекулярного полибутадиена.

Предмет исследования. Предметами исследования являются кинетические закономерности катионной полимеризации бутадиена, влияние условий синтеза на молекулярные характеристики и микроструктуру макромолекул полибутадиена, а также поиск областей практического использования полученного низкомолекулярного полибутадиена.

Цель исследования. Разработка нового высокоэффективного способа получения низкомолекулярных полибутадиенов с использованием метода катионной полимеризации бутадиена.

Гипотеза исследования состоит в том, что проведение процесса катионной полимеризации бутадиена в среде агента передачи растущей цепи (*трет*-бутилхлорида) обеспечивает подавление побочного процесса гелеобразования и получение полностью растворимого полимера бутадиена с заданными молекулярными характеристиками.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Исследовать закономерности процесса катионной полимеризации бутадиена под действием новых эффективных каталитических систем, обеспечивающих высокую степень превращения мономера.
2. Определить оптимальные условия синтеза полностью растворимых полимеров бутадиена с заданными молекулярными характеристиками.
3. Установить строение полимерной цепи синтезированных полимеров бутадиена, включая структуру начальных и концевых звеньев.
4. Разработать принципиальную технологическую схему производства низкомолекулярных полимеров бутадиена методом катионной полимеризации.

5. Определить области практического использования синтезированных низкомолекулярных полимеров бутадиена.

Методы исследования: ампульная полимеризация бутадиена, гель-проникающая хроматография, одномерная ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопия, двумерная гетероядерная $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ ЯМР-спектроскопия, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопия с использованием T_2 -фильтра.

Научная новизна исследования. На основании проведенных исследовательских работ впервые разработан эффективный метод синтеза полностью растворимого низкомолекулярного полибутадиена с использованием катионных каталитических систем полимеризации бутадиена. Разработанный метод обеспечивает высокую степень превращения мономера, простую технологию получения полибутадиена с заданными молекулярными характеристиками. Впервые установлено строение полимерной цепи синтезированного «катионного» полибутадиена, включая структуру терминальных звеньев полимера.

Практическая значимость. Показана принципиальная возможность практического использования синтезированного полибутадиена в производстве лакокрасочных материалов и полимерных стабилизаторов для каучуков и шин.

Личное участие автора в организации и проведении исследования состоит в планировании и проведении экспериментов по катионной полимеризации бутадиена, анализе гель-хроматограмм и ЯМР-спектров синтезированного полимера, разработке технологической схемы производства полибутадиена, обсуждении результатов и подготовке публикаций.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на XVIII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры – 2019» (Нижний Новгород, 2019), Всероссийской (с международным участием) молодежной научной конференции (Тольятти, 2019), II Всероссийской научно-практической

конференции «Инновации и «зеленые» технологии» (Тольятти, 2019), научно-практической конференции «Студенческие дни науки в ТГУ» (Тольятти, 2019), XXIII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2020).

Публикации. По результатам работы опубликовано 5 статей, в том числе 2 статьи в журналах, входящих в систему «Web of Science», а также тезисы двух докладов на российской и международной конференциях.

На защиту выносятся:

1. Процесс катионной полимеризации бутадиена под действием высокоэффективных каталитических систем на основе тетрахлорида титана.
2. Закономерности формирования молекулярных характеристик полимера в ходе катионной полимеризации бутадиена.
3. Строение полимерной цепи и терминальных звеньев синтезированного полибутадиена.
4. Принципиальная технологическая схема производства низкомолекулярного полибутадиена.

Структура магистерской диссертации. Работа состоит из введения, трех разделов, заключения, содержит 52 рисунка, 21 таблицу, список использованной литературы (76 источников). Основной текст работы изложен на 113 страницах.

1. Методы получения низкомолекулярных полимеров бутадиена

Бутадиен относится к числу важнейших мономеров, которые производятся химической промышленностью. Мировой объем производства бутадиена составляет более 9 млн тонн и непрерывно возрастает [1]. Основное количество этого диенового мономера используется для производства высокомолекулярных синтетических каучуков (торговые марки СКД, СКС, СКДН), термоэластопластов, АБС-пластиков и других полимеров. Значительное количество бутадиена применяется в производстве низкомолекулярных полимеров и сополимеров на его основе [1-3]. Низкомолекулярные полимеры бутадиена находят широкое применение в производстве ракетного топлива, лакокрасочных материалов, различных защитных и дорожных покрытий, клеев, адгезивов и других полимерных материалов [3, 4].

Низкомолекулярные полимеры бутадиена могут быть получены методами радикальной, анионной, ионно-координационной или катионной полимеризации [4]. Рассмотрим более подробно особенности синтеза низкомолекулярных полимеров бутадиена вышеуказанными методами.

1.1 Радикальная полимеризация бутадиена

Радикальная полимеризация сопряженных диеновых углеводородов является одним из традиционных методов получения низкомолекулярных полимеров [4]. Согласно литературным данным несомненными преимуществами такого метода синтеза по сравнению с другими способами полимеризации являются:

- возможность использования широкого круга мономеров различного строения;
- доступность и невысокая себестоимость инициаторов;

- относительно низкая чувствительность процесса полимеризации к примесям в составе мономера и растворителя.

В патенте описан способ получения низкомолекулярных полимеров бутадиена, основанный на радикальной полимеризации бутадиена в присутствии гидропероксида изопропилбензола в среде углеводородного растворителя [5]. Было установлено, что для получения низкомолекулярных полимеров реакцию полимеризации бутадиена необходимо проводить при температурах от 75 °С до 140 °С в присутствии достаточно большого количества инициатора. Регулирование молекулярных характеристик синтезируемого олигомера достигается путем варьирования концентрации пероксидного инициатора. Данный способ позволяет получать низкомолекулярные полимеры бутадиена с относительно невысокими выходами (максимальная конверсия составляет всего 60%). Синтезированные олигомеры могут быть использованы в качестве пленкообразующих материалов, которые хорошо высыхают при высокотемпературной сушке или сушке при комнатных температурах. Недостатками описанного способа являются:

- значительный расход пероксидного инициатора, продукты разложения которого необходимо отмывать от готового полимера,
- невысокий конечный выход целевого продукта,
- образование в процессе полимеризации побочных димеров бутадиена, которые также необходимо отделять от низкомолекулярных полимеров бутадиена.

В работе исследованы закономерности радикальной полимеризации бутадиена с участием пероксида водорода. Установлено, что полимеризация бутадиена инициировалась преимущественно радикалами $\text{HO}\cdot$ [6]. Эффективная бифункциональность синтезируемых полимеров достигалась за счет рекомбинации растущих макрорадикалов. В качестве побочных реакций протекали такие процессы, как передача цепи на растворитель, инициатор, полимер и мономер. Существенной побочной реакцией также являлось

разложение перекиси водорода на два радикала: $\text{HO}\cdot$ и $\text{H}\cdot$; но по указанному пути реакция шла преимущественно при высоких температурах.

В патенте описан процесс радикальной полимеризации бутадиена в растворе в присутствии в качестве инициатора перекиси водорода. Оптимальным растворителем для данного процесса являются спирты. Полимеризацию проводили в течение 2-4 часов в интервале температур от 90 °С до 130 °С с получением жидких прозрачных полимеров, не имеющих запаха [7].

В работе был синтезирован низкомолекулярный полибутадиен с концевыми гидроксильными группами путем радикальной полимеризации бутадиена под действием пероксида водорода [8]. Авторы работы [8] изучили влияние природы растворителя на микроструктуру основной полимерной цепи, природу гидроксильных концевых групп, а также скорость реакции радикальной полимеризации бутадиена. Реакцию проводили в среде изопропанола, 1,4-диоксана, 2-этоксиэтанола, а также в смесях вышеуказанных растворителей при их различном соотношении. Было установлено, что тип растворителя оказывает заметное влияние на микроструктуру основной полимерной цепи полибутадиена (таблица 1).

Таблица 1 - Зависимость содержания структурных звеньев в полибутадиене, синтезированного методом радикальной полимеризации, от природы исследуемого растворителя (по данным работы [8])

Растворитель	Микроструктура полимера. %		
	1,4-цис-	1,4-транс-	1,2-
2-этоксиэтанол	33	45	22
пропанол-2	22	56	22
1,4-диоксан	27	51	22

Авторами работы [8] отмечено, что реакция полимеризации бутадиена характеризовалась первым порядком по мономеру и не зависела от типа

растворителя. Показано, что при минимальном содержании растворителя в реакционной массе скорость реакции возрастала, так как увеличивается вероятность сближения радикалов. Установлено, что скорость реакции полимеризации увеличивалась при использовании растворителей с более близкими к полибутадиену параметрами растворимости. Наиболее близким к синтезированному низкомолекулярному полибутадиену параметром растворимости обладает 2-этоксиэтанол, использование которого в качестве растворителя позволило существенно повысить скорость реакции и увеличить выходы полибутадиена. К недостаткам реакции можно отнести большой расход инициатора полимеризации (пероксида водорода).

В работе описан способ получения полибутадиена с концевыми гидроксильными группами. В качестве растворителя был использован н-бутанол, в качестве инициатора полимеризации применяли раствор перекиси водорода [9]. В таблице 2 представлены результаты влияния концентрации инициатора и температуры полимеризации на выход синтезированного полимера и его молекулярные характеристики.

Таблица 2 – Влияние концентрации инициатора и температуры полимеризации на выход полимера и его молекулярные характеристики [9]

Концентрация H ₂ O ₂ , мас. %	Температура, °С	Выход полимера, %	Молекулярные характеристики		
			M _n , г/моль	M _w , г/моль	M _w /M _n
5,00	95	29,2	4760	10900	2,29
6,00		40,9	4220	10100	2,39
7,00		37,3	3730	9400	2,52
5,00	105	69,5	4150	8860	2,13
6,00		47,0	3400	9350	2,75
7,00		61,3	3330	10130	3,04

В работе описан процесс контролируемой радикальной полимеризации бутадиена, инициированной азобисизобутиронитрилом (АБН) в присутствии (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксила (ТМПО) (таблица 3) [10].

Таблица 3 – Результаты радикальной полимеризации бутадиена (БД), инициированной АБН в присутствии ТМПО при температуре 130 °С. Время реакции: 4 часа, $[C_4H_6] = 6.0$ моль/л (по данным работы [10])

$[АБН]/[C_4H_6]$	$[ТМПО]/[АБН]$	Конверсия БД, %
0.08	0	44.1
0.08	0.15	60.1
0.08	0.50	84.0
0.08	0.80	54.7
0.08	1.20	71.2
0.01	0	27.8
0.01	0.15	15.3
0.01	0.50	24.9
0.01	0.80	16.5
0.01	1.20	24.1

Было установлено, что наиболее высокая конверсия бутадиена достигалась при мольных соотношениях $[АБН]/[C_4H_6]$ и $[ТМПО]/[АБН]$ равных 0.08 и 0.50, соответственно. В данном случае введение в реакцию ТМПО позволяет управлять временем жизни растущего макрорадикала, а также контролировать молекулярную массу синтезируемого полимера. Одним из недостатков описанного выше способа является высокая стоимость ТМПО, а также необходимость проведения последующей реакции гидролиза для превращения концевой тетраметилпиперидин-N-оксильной группы в гидроксильную (рисунок 1).

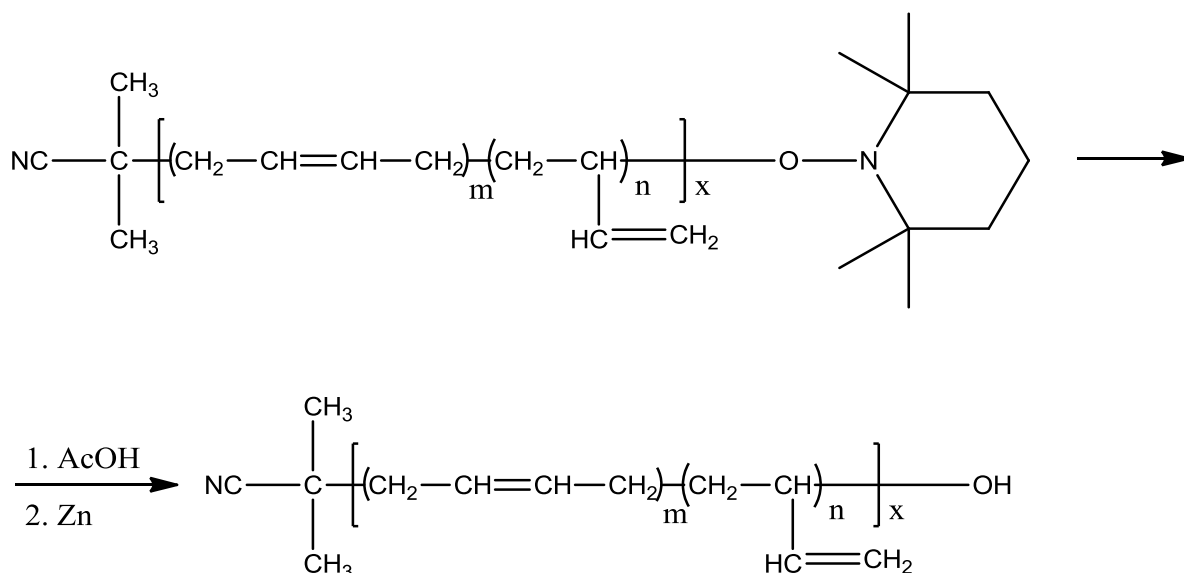


Рисунок 1 – Схема реакции гидролиза тетраметилпиперидин-N-оксильной группы до гидроксильной (по данным работы [10])

После проведения гидролиза процесс выделения и очистки синтезированного полибутадиена является достаточно долгим и трудоемким.

В работе был синтезирован полибутадиен по радикальному механизму в присутствии 2,2,5-триметил-3-(1'-фенилэтоксиди)-4-фенил-3-азогексан-3-оксида [11]. Полимеризацию бутадиена вели при 125 °С в течение 10 часов. Максимальная конверсия бутадиена составила 50%. Полученный полимер имеет среднечисленную молекулярную массу (M_n), равную 5200 г/моль и узкую полидисперсность ($M_w/M_n = 1,14$).

Авторы работы [12] предложили синтезировать низкомолекулярный полибутадиен под действием пероксида водорода при 130 °С в присутствии дифенилнитроксида, который использовался в качестве регулятора молекулярной массы при синтезе низкомолекулярного полибутадиена. Полученные олигомеры бутадиена подвергали восстановительному гидролизу в присутствии цинка и уксусной кислоты для получения гидроксильных концевых групп (рисунок 2). В ходе гидролиза образуется дифенилгидроксиламин, который необходимо тщательно отмывать от готового продукта.

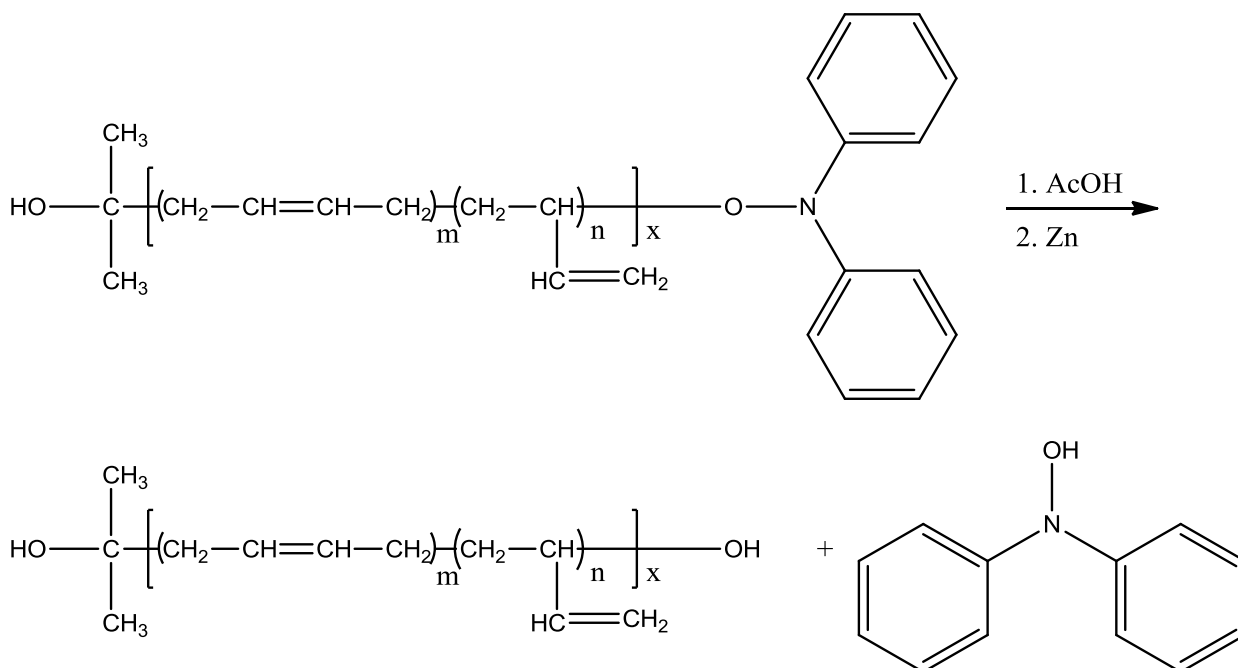


Рисунок 2 – Схема реакции гидролиза дифенилнитроксидной группы до гидроксильной (по данным работы [12])

Недостатком описанного способа являлось протекание побочной реакции димеризации дифенилнитроксида. Часть дифенилнитроксида расходовалась на образование димера, что приводит к потерям дифенилнитроксида. Алкильные нитроксиды не вступали в реакцию димеризации, поэтому их использование являлось более предпочтительным [12].

В ряде публикаций в ходе процесса радикальной полимеризации бутадиена использован прием регулирования молекулярных характеристик, основанный на добавлении агентов переноса цепи. Чаще всего в качестве таких соединений использовались серосодержащие вещества, например, меркаптаны или дисульфиды [13].

Авторы другого патента описали способ получения жидких низкомолекулярных каучуков на основе бутадиена, которые могли быть использованы в качестве полимерных пластификаторов, связующих твердых ракетных топлив или адгезивов [14]. Процесс полимеризации бутадиена был инициирован гидропероксидом изопропилбензола, а в качестве регулятора

молекулярной массы использовали диизопропилксантогенатдисульфид. Существенным недостатком такого способа получения низкомолекулярных полимеров на основе бутадиена являлось образование значительных количеств полимерных отложений на стенках реакционного аппарата и в трубопроводах. Это резко ухудшало условия теплообмена и приводит к забивке оборудования. В связи с этим возникла необходимость частых остановок для очистки оборудования от накопившихся полимерных отложений, что делало невозможным осуществление процесса по непрерывной схеме [14].

В патенте описан процесс радикальной полимеризации бутадиена под действием пероксидов дикарбоновых кислот [15]. По мнению авторов, наиболее эффективным инициатором в данном процессе полимеризации являлась надглутаровая кислота. Процесс проводили в тетрагидрофуране при температуре 95 °С. Выход полибутадиена составил 41,4%, среднечисленная молекулярная масса синтезированного полимера составляла 3500 г/моль. Из-за сложной и трудоемкой процедуры очистки и отмывки готового продукта широкого применения такой метод полимеризации бутадиена не получил.

В литературе описан метод синтеза низкомолекулярных полимеров бутадиена с использованием методов радикальная полимеризация с переносом атома (РППА) [16]. Известно, что такой вид радикальной полимеризации протекает через обратимый окислительно-восстановительный процесс между растущим концом полимерной цепи и металлоорганическим катализатором, в качестве которого использовались соединения на основе меди, железа, никеля и рутения. В работе [16] рассмотрена радикальная полимеризация бутадиена под действием каталитического комплекса MoO_2Cl_2 /трифенилфосфин в сочетании с различными органическими галогенсодержащими соединениями, такими как метиловый эфир 2-хлорпропионовой кислоты, четыреххлористый углерод, 1,4-дихлорметилбензол, 1-фенилэтилхлорид и бензилхлорид. Авторами установлена эффективность используемых инициаторов в процессе

полимеризации бутадиена, которая не превышала 35%. Кроме того, было установлено, что изменение природы галогенсодержащего инициатора существенно не повлияло на ход процесса полимеризации. На основе анализов ЯМР-спектров синтезированного полибутадиена было показано, что его полимерная цепь содержит 26,5% 1,4-цис-звеньев, 54,1% 1,4-транс и 19,4% 1,2-звеньев. К недостаткам выбранной каталитической системы можно отнести чувствительность каталитических комплексов на основе молибдена к кислороду, что ограничивает использование таких комплексов в промышленности.

Таким образом, метод радикальной полимеризации позволяет синтезировать низкомолекулярные полимеры бутадиена. К существенными преимуществами такого метода полимеризации следует отнести низкую чувствительность процесса полимеризации к микропримесям в реакционной массе, возможность синтеза полимеров с различными функциональными группами. Однако данный метод характеризуется и рядом значительных недостатков. Во-первых, практически во всех проанализированных публикациях не удается достичь относительно высоких степеней превращения бутадиена, так как с ростом конверсии возрастает вероятность передачи цепи на полимер с образованием нерастворимой фракции (геля). Во-вторых, в процессе радикальной полимеризации необходимо использовать сложные методы регулирования молекулярной массы полученных полимеров бутадиена. Для этого в реакционную массу вводят дорогостоящие агенты передачи растущей цепи такие, как меркаптаны, дисульфиды и др. Целевой продукт необходимо тщательно отмывать от продуктов разложения инициаторов полимеризации и регуляторов молекулярной массы. Это ведет к образованию значительного количества сточных вод при производстве полимеров. При использовании другого метода регулирования молекулярных характеристик – увеличения соотношения инициатора к мономеру, реакцию полимеризации бутадиена

необходимо было вести при больших концентрациях инициатора, что является экономически не целесообразным.

1.2 Анионная полимеризация бутадиена

Анионная полимеризация сопряженных диенов под действием щелочных металлов известна миру с 1910-х годов. Согласно данным работы [17] в Германии во время Второй мировой войны производился низкомолекулярный полимер бутадиена марки Plastikator-32. В качестве катализатора процесса полимеризации бутадиена использовался натрий, модифицированный добавками винилхлорида. Синтезированный низкомолекулярный полибутадиен применялся в качестве вулканизуемого пластификатора в производстве резиновых смесей на основе высокомолекулярных синтетических каучуков.

В патенте описана технологическая схема по производству низкомолекулярного полибутадиена методом анионной полимеризации [18]. Процесс получения низкомолекулярных полимеров проводили на опытной установке, включающей аппараты для приготовления шихты, два последовательно соединенных смесителя для подачи в шихту компонентов иницирующей системы, а также два последовательно соединенных полимеризатора. Процесс осуществлялся по непрерывно схеме. В качестве инициаторов полимеризации авторы предлагали использовать литийорганические соединения с добавками модификаторов – смеси алколюлятов щелочных металлов. Растворы компонентов инициатора готовили в том же растворителе, в котором и осуществляли процесс полимеризации. В качестве растворителя авторы предлагали использовать толуол, ксилол или их смеси с алифатическими растворителями. Полимеризацию проводят при температуре 35-90 °С. Конверсия бутадиена в первом полимеризаторе составляла 95-98%, во втором достигала 100%. Данный способ получения низкомолекулярных полимеров бутадиена

позволял снизить расход литийорганических соединений, а также упростить технологию процесса получения.

В литературе описаны многочисленные методы получения низкомолекулярных полибутадиенов с концевыми гидроксильными группами, которые основаны на анионной полимеризации бутадиена [19, 20]. В предыдущем разделе были рассмотрены способы получения таких полимеров с использованием методов радикальной полимеризации. Однако полибутадиены с концевыми гидроксильными звеньями, полученные с использованием радикальной полимеризации, характеризуются недостаточно высоким содержанием 1,4-звеньев (80% и ниже). Кроме того, неоднородное распределение гидроксильных групп по макромолекулам полибутадиена ухудшает физико-механические свойства синтезированного полимера. Напротив, преимуществами метода анионной полимеризации бутадиена является возможность получения низкомолекулярного полибутадиена с более высоким содержанием 1,4-звеньев, а также со строго бифункциональным распределением концевых гидроксильных групп [19, 20].

В работе описан способ получения «анионного» полибутадиена с концевыми гидроксильными группами, который основан на использовании в качестве инициатора нафтиллития [19]. Реакцию полимеризации бутадиена проводили в среде тетрагидрофурана. Синтезированный полибутадиен характеризовался смешанной микроструктурой.

Авторы другой работы представили новый способ синтеза низкомолекулярного полибутадиена с концевыми гидроксильными группами [20]. Реакцию проводили под действием трет-бутилдиметилсилоксипропиллития в циклогексане. Процесс вели при температуре 50 °С в течение 2,5 часа. Схема реакции представлена на рисунке 3. Реакцию анионной полимеризации бутадиена дезактивировали смесью окиси этилена с метанолом (соотношение 1:1).

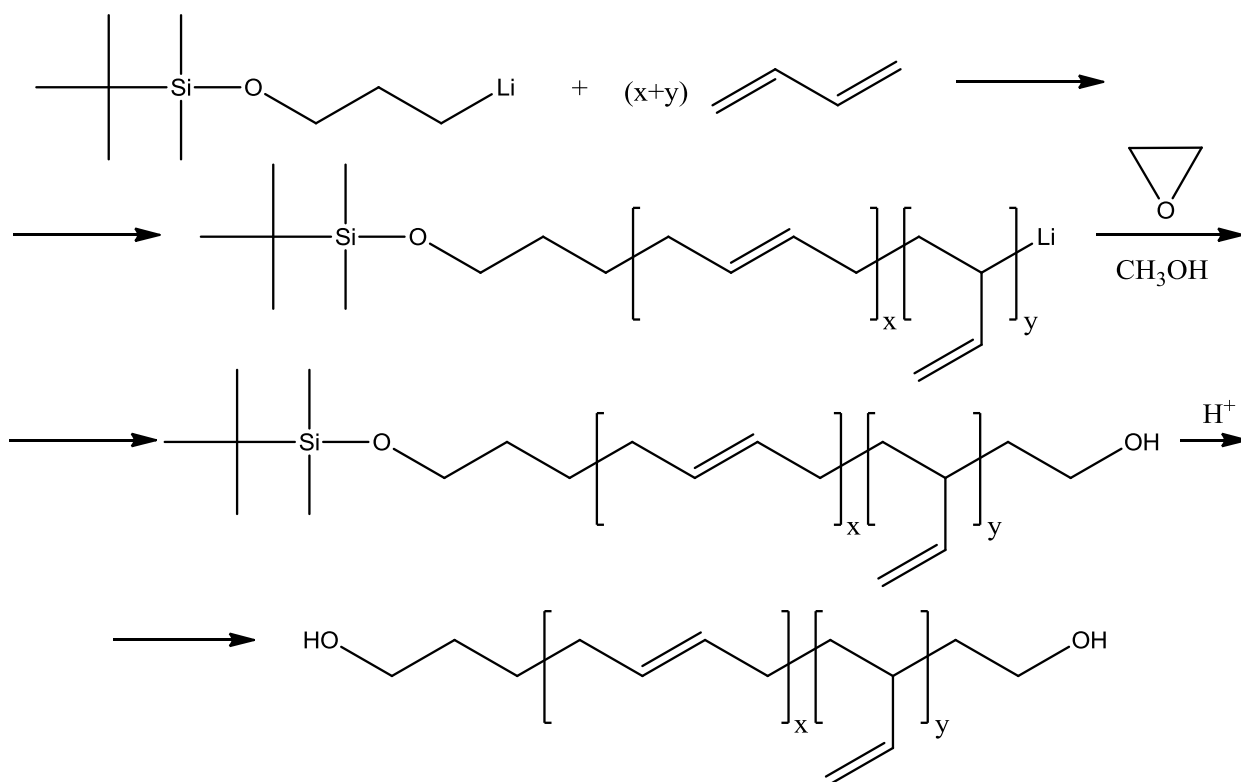


Рисунок 3 –Схема синтез «анионного» полибутадиена с концевыми гидроксильными группами (по данным работы [20])

Для снятия кремнийорганической защитной группы с начальных звеньев полученного полибутадиена был проведен гидролиз под действием соляной кислоты. На заключительном этапе полимер осаждали в этанол, после чего сушили под высоким вакуумом до постоянного веса. Структура полученного полибутадиена была установлена с помощью метода ЯМР-спектроскопии (таблица 4). Было установлено, что суммарное содержание 1,4-структур в полимерной цепи «анионного» полибутадиена с концевыми гидроксильными группами находилось на уровне 90%, что на 12% выше, чем у полибутадиена, синтезированного по методу радикальной полимеризации. Авторы работы [20] предлагали использовать синтезированный низкомолекулярный полибутадиен с концевыми гидроксильными группами в качестве связующего компонента в твердом топливе для ракет.

Таблица 4 – Содержание структурных звеньев в «анионном» и «радикальном» полибутадиене с гидроксильными концевыми группами (по результатам работы [20])

Метод полимеризации бутадиена	M _n , г/моль	Содержание звеньев, мол. %		
		1,4-цис-	1,4-транс-	1,2-
анионный	4200	35.09	54.52	10.39
радикальный	4400	20.56	57.45	21.99

В статье описан процесс полимеризации бутадиена в растворе н-гептана в присутствии изобутиллития (i-BuLi) [21]. В таблице 5 приведены некоторые параметры процесса полимеризации и характеристики полимеров, полученных при различных концентрациях инициатора.

Таблица 5 – Конверсия бутадиена и содержание структурных звеньев в полимере, полученного при различных концентрациях инициатора. [БД]=1.4 моль/л, 18 часов, 23 °С, н-гептан (по данным работы [21])

[i-BuLi], моль/л	Конверсия БД, %	Содержание звеньев, мол. %		
		1,4-цис-	1,4-транс	1,2-
0,002	40	52	39	9
0,005	55	51	40	9
0,009	60	50	40	10
0,014	60	51	40	9

Установлено, что увеличение концентрации изобутиллития в 7 раз практически не повлияло на структуру полимерной цепи синтезированного полибутадиена. Представленные в таблице данные продемонстрировали, что при полимеризации бутадиена под действием изобутиллития в н-гептане был синтезирован полибутадиен с суммарным содержанием 1,4-цис- и 1,4-транс-звеньев на уровне 90%, а содержание 1,2-звеньев составило примерно 10%.

Замена изобутиллития на н-бутиллитий не оказала влияния на микроструктуру синтезированного полибутадиена.

В работе исследовали влияние добавок полярных растворителей на микроструктуру образующихся «анионных» полибутадиенов (рисунок 4) [13].

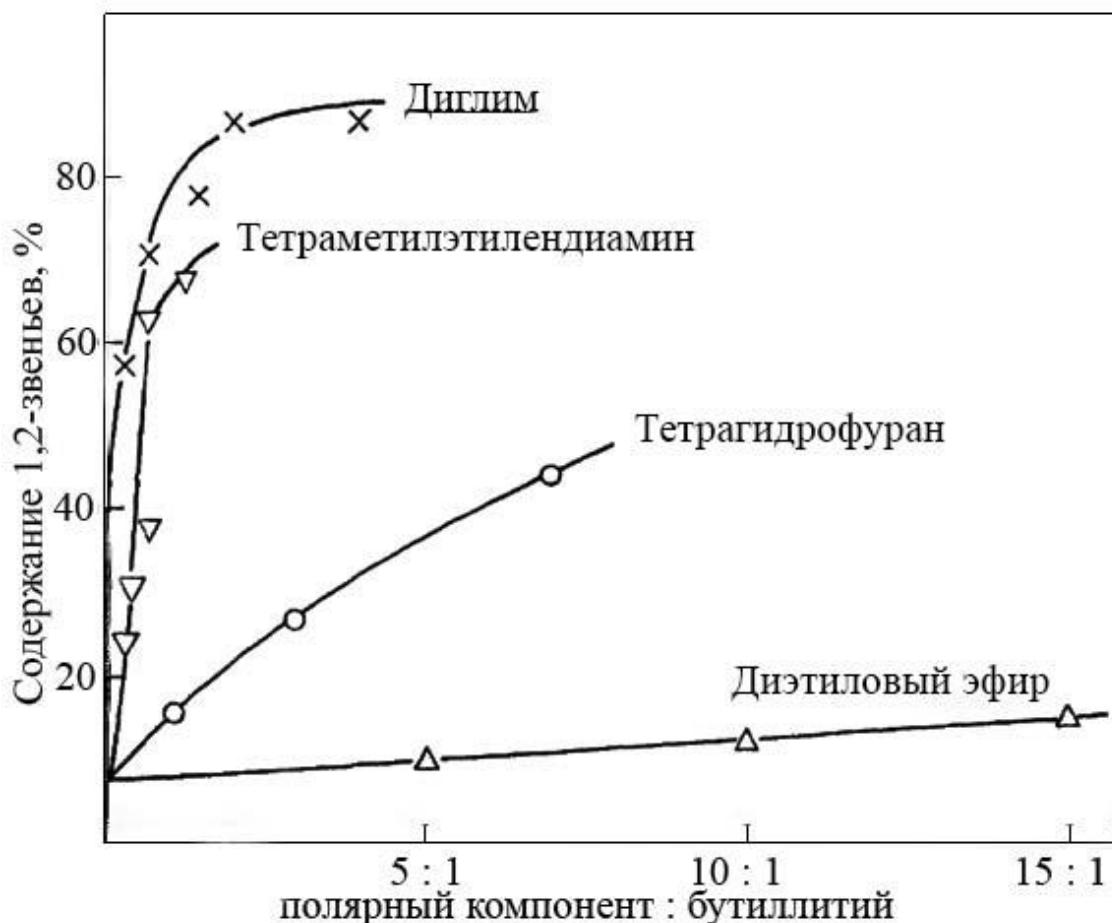


Рисунок 4 – Влияние добавок диглима, тетраметилэтилендиамина, тетрагидрофурана и диэтилового эфира в реакцию на микроструктуру «анионного» полибутадиена (по данным работы [13])

Установлено, что с ростом полярности растворителя содержание 1,2-звеньев в полимерной цепи увеличивается.

В работе описана технологическая схема производства «анионного» полибутадиена (рисунок 5), состоящую из трёх технологических узлов. Первый узел (аппараты 1-3) — это стадия получения форполимера. Второй

узел (аппараты 4-6) — стадия полимеризации и модификации. Третий узел (аппараты 7-8) — узел концентрирования полимеризата. Шихта (I) поступает в предреактор, сюда же подаётся форполимер (V), возвратная «сухая» фракция изобутана (VI) с узла концентрирования полимеризата. Изобутан подаётся для снижения концентрации мономера с целью поддержания общей конверсии мономера на уровне ниже 90%. Возвратный «сухой» изобутан с бутадиеном (X) могут возвращаться без очистки или с очисткой на полимеризацию (VI) [22].

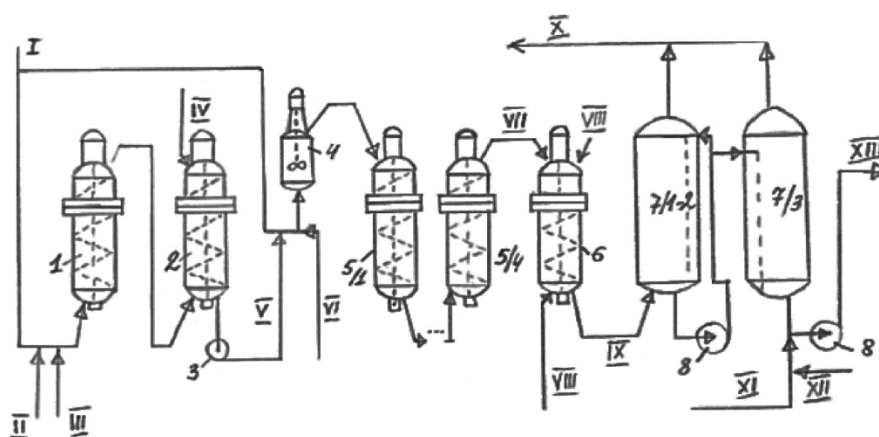


Рисунок 5 – Технологическая схема получения низкомолекулярного полибутадиена методом анионной полимеризации (по данным работы [22])

Концентрированный полимеризат после обработки циркуляционной водой подаётся на водную дегазацию. Авторы полагали, что замена аппарата непрерывного типа на каскад из реакторов поможет избавиться от нежелательных процессов гелеобразования. Так как в ходе процесса анионной полимеризации даже при небольших значениях конверсии мономера наблюдалась реакция передачи цепи на полимер, которая способствовала процессу гелеобразования, то процесс не следовало вести в реакторах непрерывного действия. В ходе математического моделирования процесса анионной полимеризации бутадиена была установлена критическая конверсия полибутадиена, при которой не наблюдалось образование

нерастворимой фракции. По этой причине авторы предложили осуществлять процесс в каскаде реакторов, при этом отмечалось, что конверсия бутадиена в первом реакторе не должна превышать 90%. Таким образом, можно оптимизировать процесс синтеза низкомолекулярного «анионного» полибутадиена. Такую установку можно использовать и для получения сополимеров бутадиена.

В работе разработана технологическая схема процесса получения полибутадиена методом анионной полимеризации бутадиена с использованием иницирующей системы на основе *n*-бутиллития, модифицированного смесью полифункциональных алкохолятов натрия и магния [23]. Авторы отмечают, что реализация процесса полимеризации бутадиена с использованием анионных инициаторов по непрерывной схеме требует введения в реакционную среду агентов передачи цепи, которые обеспечивают регулирование молекулярных характеристик синтезируемых полимеров и подавляют процесс гелеобразования. В качестве таких соединений рекомендовано использование толуола или гексена-1. На основании проведенных исследований была выпущена опытная партия «анионного» полибутадиена, который имел следующие характеристики: суммарное содержание 1,4-структур 87-88%, содержание гель-фракции не превышало 0,02 мас.%. Существенным недостатком такого метода являлась необходимость использования в процессе полимеризации относительно небольших концентраций бутадиена и высоких концентраций инициатора. Только в таких условиях возможно было контролировать молекулярные характеристики полибутадиена в заданном диапазоне.

В другой статье рассматривались преимущества синтеза низкомолекулярных полимеров бутадиена на литийорганических инициаторах [24]. Авторы уточняют, что данный способ синтеза может быть реализован в двух вариантах: с использованием метода фронтального инициирования и синтез с передачей растущей цепи на растворитель. Оба варианта позволяли получать полимеры бутадиена с высокой скоростью

процесса и количественной конверсией мономера. Экономически более выгодным являлся первый способ синтеза, так как в этом случае наблюдался более низкий расход инициатора - бутиллития. Недостатком данного метода являлась более широкая полидисперсность полученного полимера ($M_w/M_n = 3-3,5$), а также образование в ходе реакции нежелательного побочного продукта - фенилпентен-2. Второй способ более удобен для контроля молекулярной массы синтезируемого полимера, но требовал большого расхода инициатора и проведения дополнительной стадии – отмывки полимера от соединений лития. Оба этих способа были реализованы на опытном заводе Воронежского филиала ФГУП «НИИСК». Полученный полимер бутадиена характеризовался следующими молекулярными характеристиками: $M_n = 3500$ г/моль и $M_w/M_n = 3,4$. Суммарное содержание 1,4-звеньев в полимерной цепи синтезированного полибутадиена составляло 69%, а содержание 1,2-звеньев – 31%. Такой низкомолекулярный полибутадиен может быть использован для изготовления различных антикоррозионных покрытий, модификации битумов, а также в качестве пластификатора резиновых смесей [24].

В патенте описан способ получения низкомолекулярных полимеров бутадиена в смеси двух растворителей (н-гексана и тетрагидрофурана) в присутствии смеси н-бутиллития и трет-бутилата калия [25]. Реакцию проводили при отрицательных температурах. Добавление трет-бутилата калия позволило увеличить содержание 1,2-звеньев и уменьшить содержание 1,4-звеньев в структуре синтезированного полимера. Авторами установлено, что проведение реакции полимеризации бутадиена при низких температурах не требовало использования специального реактора, устойчивого к давлению. Кроме того, это обеспечивало эффективное контролирование молекулярных характеристик полибутадиена. На основе анализов ЯМР-спектров синтезированного полибутадиена было показано, что его полимерная цепь содержит 24,5% 1,4-звеньев и 75,5% 1,2-звеньев. Значительным недостатком данного способа синтеза являлась необходимость

многостадийной водной отмывки получаемого низкомолекулярного полибутадиена от продуктов дезактивации литийсодержащих соединений, которая приводила к некоторым потерям готового продукта и образованию сточных вод производства.

Новым направлением в анионной полимеризации бутадиена является модификация иницирующих систем на основе соединений лития азотсодержащими соединениями. В работе [26] в качестве модификаторов были протестированы следующие третичные амины: N, N, N', N'-тетраметилэтилендиамин, трис-[2-(диметиламино)этил]амин, 1,3,5-триметилгексагидро-1,3, 5-триазин, 1,4-диметилпиперазин и 1,4,8,11-тетраметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан. Одной из задач данной работы являлось изучение влияния полярного аминного модификатора на микроструктуру полученного полибутадиена. Структуры синтезированных полибутадиенов определяли на основе анализа ЯМР-спектров. Было установлено, что все изученные модификаторы увеличивали содержание 1,2-звеньев в структуре синтезированного полимера. При этом влияние полярных модификаторов на содержание 1,2-структур в «анионном» полибутадиене уменьшалось в следующем порядке: N, N, N', N'-тетраметилэтилендиамин > трис-[2-(диметиламино)этил]амин \approx 1,4,8,11-тетраметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан > 5-триазин > 1,4-диметилпиперазин.

Таким образом, анионная полимеризация бутадиена широко используется в промышленности для производства полимеров бутадиена. Преимуществами этого метода являются:

- возможность получения полибутадиенов с различной микроструктурой,
- синтез бифункционального полибутадиена с концевыми гидроксильными группами,
- эффективное регулирование молекулярных характеристик синтезированных полимеров бутадиена.

Такой способ получения реализован на многих химических заводах по всему миру. Но у данного метода есть ряд существенных недостатков, возникающих при осуществлении контроля молекулярных характеристик.

Самым распространенным методом контроля молекулярной массы синтезированного полимера при анионной полимеризации является проведение реакции в избытке инициатора – дорогостоящих металлоорганических соединений лития. Большой расход инициатора требует тщательной отмывки готового продукта от остатков соединений лития, что ведет к образованию сточных в процессе производства полимера. Кроме того, при использовании литийорганических соединений в качестве иницирующих систем в ряде случаев образуется значительное количество побочных продуктов, образующихся в ходе реакций металлирования или замещения, которые также усложняют процесс выделения низкомолекулярных полимеров бутадиена.

1.3 Ионно-координационная полимеризация бутадиена

Открытие стереоспецифической полимеризации диенов под действием каталитических систем Циглера-Натта положило начало поиску новых эффективных методов синтеза полимеров сопряженных диенов [13]. Что касается стереоспецифической полимеризации бутадиена, то для него было найдено большое количество каталитических систем на основе различных переходных металлов. В литературе описаны методы стереоспецифической полимеризации бутадиена, позволяющие синтезировать стереорегулярные полимеры бутадиена со следующей микроструктурой полимерной цепи: 1,4-цис; 1,4-транс; синдиотактический 1,2-полибутадиен; изотактический 1,2-полибутадиен [27]. В работах [13, 28] представлены механизмы стереорегулирования в процессах полимеризации бутадиена под действием катализаторов Циглера-Натта.

Начиная с 2000-х годов появилось новое поколение катализаторов на основе комплексов переходных металлов и лантаноидов с различными лигандами, содержащими донорные атомы, такие как фосфор, азот, кислород (например, фосфины, имины, иминопиридины). Такие каталитические системы оказались особенно активными и способными обеспечить синтез полимеров сопряженных диенов с контролируемой микроструктурой и молекулярными характеристиками.

Титановые катализаторы были исторически первыми каталитическими системами для получения стереорегулярных полибутадиенов. Титановые системы получают путем взаимодействия различных типов алюминийорганических соединений (главным образом, триизобутилалюминия) с галогенидами титана, содержащими йод (например, TiI_4 , $TiCl_2I_2$, $TiCl_3I$). Так в патенте предложен промышленный способ синтеза стереорегулярного полибутадиена в присутствии каталитической системы дихлордийодид титана – триизобутилалюминий [29]. С технологической точки зрения установка полимеризации бутадиена состояла из 6 реакторов. В первый реактор подавалось расчетное количество растворителя (смесь толуола с нефрасом) и бутадиена для получения шихты. Затем поочередно вводили компоненты каталитической системы: 3.5 моль триизобутилалюминия (ТИБА), 0,25 моль дихлордийодид титана (ДДТ) в расчете на 100 кг бутадиена. Температура полимеризации составляла не более 50°C. На выходе из последнего реактора конверсия мономера составляла от 96,0 до 99,0 мас. %. Далее катализатор полимеризации дезактивировали подщелоченной водой, добавляли раствор антиоксиданта (Агидол-1) и выделяли полимер из полимеризата [29].

Авторы работы описали процесс получения низкомолекулярных полимеров бутадиена с использованием каталитической системы на основе комплексов дихлор{1,4-бутандиил-2,2'-бис(4,6-дитрет-бутилфеноксид)}титана в сочетании с метилалюмоксаном (МАО) [30]. В качестве растворителя процесса полимеризации бутадиена использовали толуол, реакцию

проводили 4 часа при различных температурах. Схема реакции показана на рисунке 6.

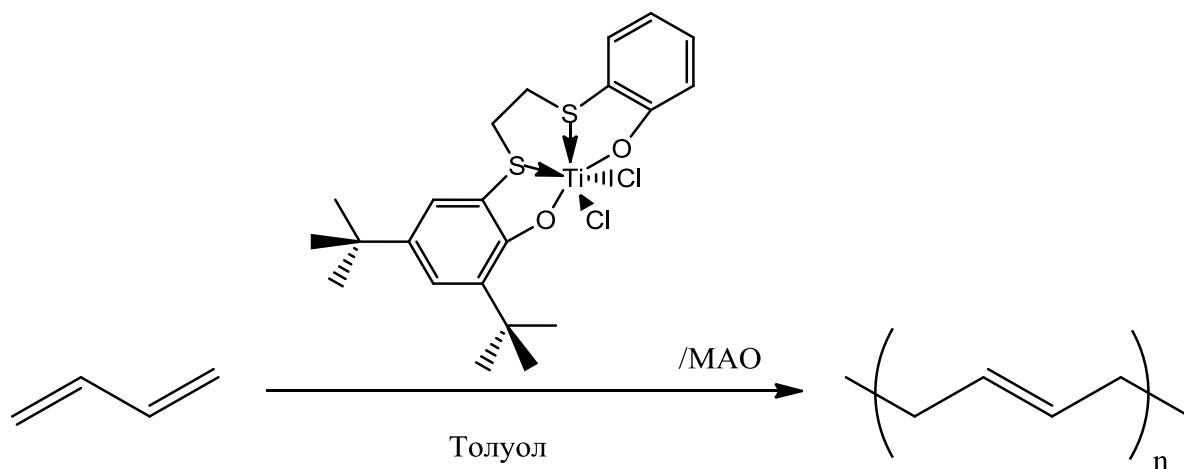


Рисунок 6 – Схема полимеризации бутадиена в присутствии органического комплекса титана (по данным работы [30])

Результаты полимеризации бутадиена в присутствии указанной каталитической системы представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Синтез низкомолекулярных стереорегулярных полимеров бутадиена в присутствии каталитической системы на основе органического комплекса титана. Условия полимеризации: $[Ti] = 12.5$ мкмоль; $[БД] = 0.28$ г; время полимеризации 4 часа (по данным работы [30])

Температура, °С	Соотношение [Al]/[Ti]	Конверсия БД, %	Содержание звеньев, %		Молекулярные характеристики	
			1,4- транс	1,4- цис	$M_n \cdot 10^{-3}$ г/моль	M_w/M_n
-20	500	26	95.6	4.4	2.7	2.0
0	500	98	93.2	6.8	3.9	2.2
25	500	96	94.6	5.4	4.2	2.3
50	500	79	90.7	9.3	5.7	2.5
50	1000	87	92.9	7.1	5.7	2.9

Как видно из данных таблицы 6, высокая конверсия мономера была достигнута при температуре процесса в интервале 0-25 °С. С ростом температуры процесса увеличивались молекулярные массы синтезируемых полимеров бутадиена. Недостатком описанного процесса является сложная технология приготовления титанового каталитического комплекса, что затрудняет реализацию данного метода синтеза низкомолекулярных полибутадиенов в промышленности [30].

В литературе описана стереоспецифическая полимеризация бутадиена под действием титан-магниевого, циркониевого, ванадиевого, кобальтового и лантаноидных металлоорганических каталитических комплексов, в присутствии которых были синтезированы только высокомолекулярные полимеры бутадиена [31]-[36]. В России методом стереоспецифической полимеризации бутадиена производят каучук СКДН-Н на таких предприятиях, как ПАО «Нижекамскнефтехим», ОАО «Ефремовский завод синтетического каучука» [37, 38]. Синтетический каучук СКДН-Н получают методом стереоспецифической полимеризации в среде органического растворителя (нефраса) под действием каталитического комплекса на основе неодима. Технологическая схема производства СКДН-Н представлена на рисунке 7.

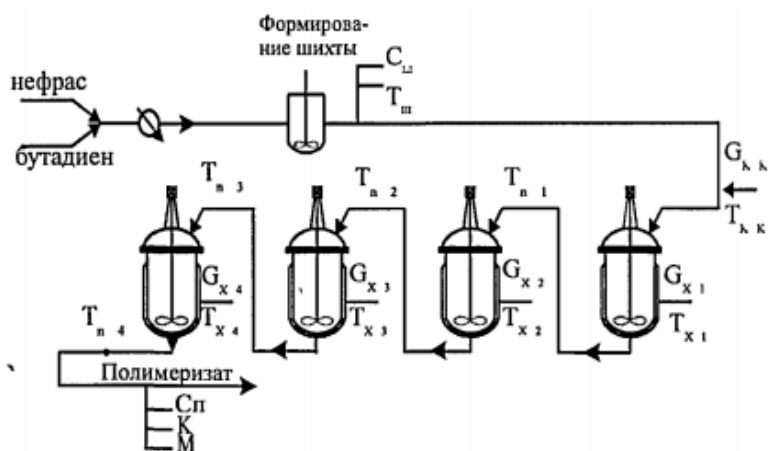


Рисунок 7 – Технологическая схема производства СКДН-Н [37]

Процесс полимеризации осуществляется по непрерывной схеме в каскаде из 4 реакторов. Реакционная масса последовательно проходит каскад из четырех реакторов. На выходе степень полимеризации бутадиена достигает 97-99%. Процесс полимеризации прерывают подачей в последний реактор частично обессоленной воды, для стабилизации полученного каучука СКДН-Н в него добавляют раствор стабилизатора (агидол) в нефрасе. Последней стадией процесса является дегазация полимера от остатков непрореагировавшего мономера и растворителя. Каучук применяют в резинотехнической и некоторых других областях промышленности [38].

В работе описан процесс стереоспецифической полимеризации бутадиена в среде толуола под действием боргидрида неодима в сочетании с пентаметилциклопентадиеном в присутствии магнийорганического сокатализатора (бутилэтилмагния) [39]. Важно отметить, что данный способ позволяет синтезировать полибутадиен с различной, в том числе и относительно низкой молекулярной массой. При продолжительности процесса 2 часа и соотношении $[Mg]/[Nd]$ равном единице максимальный выход стереорегулярного полибутадиена составлял 96%. По 1H ЯМР спектрам полибутадиена установлено, что структура синтезированного полимера содержит преимущественно 1,4-звенья. Для точного определения соотношения 1,4-цис- и 1,4-транс-звеньев в полибутадиене были проанализированы ^{13}C ЯМР-спектры (рисунок 8).

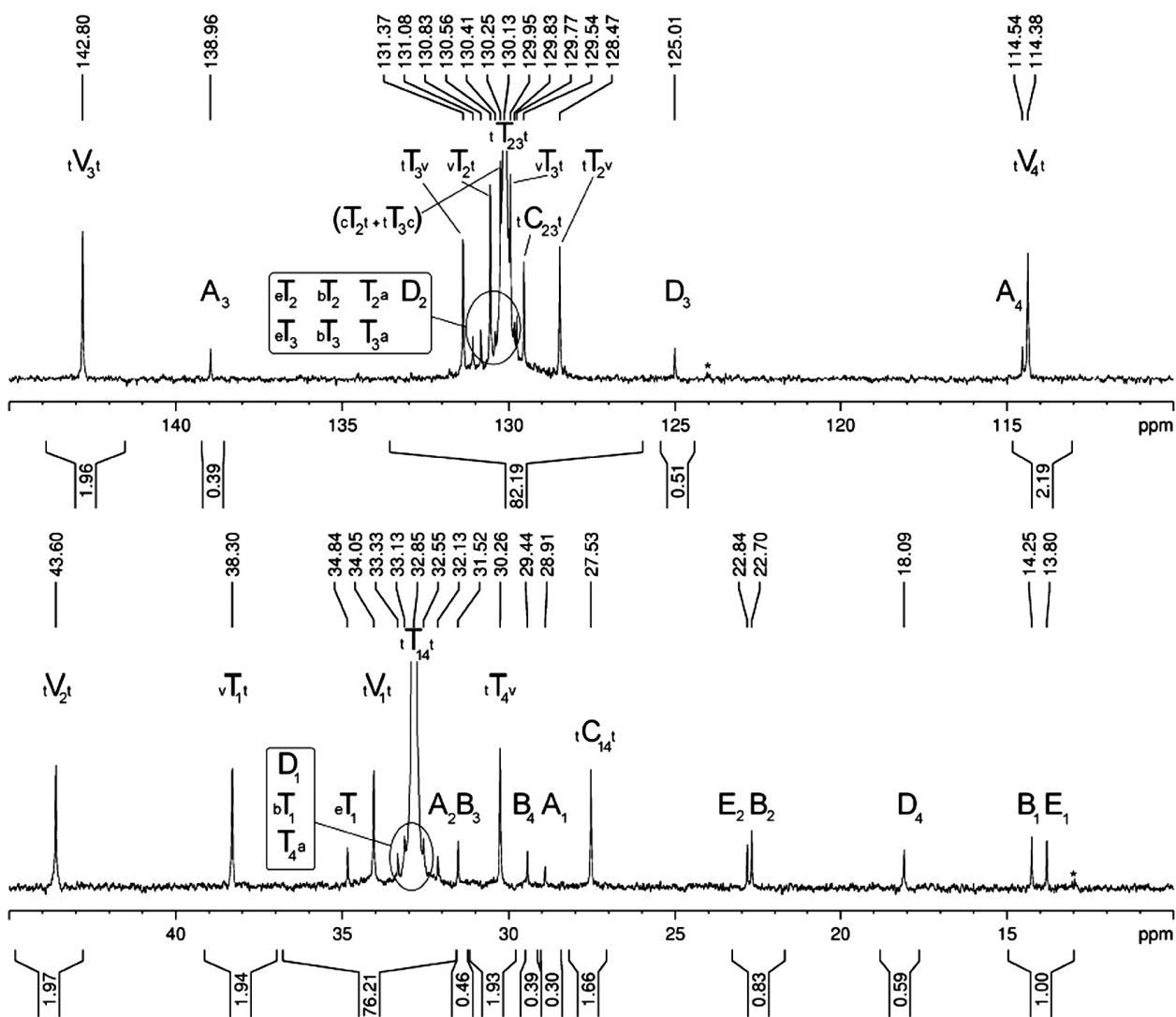


Рисунок 8 – ^{13}C ЯМР-спектр низкомолекулярного полибутадиена с 1,4-*транс*-структурой (по данным работы [39])

В ходе анализа спектра было установлено, что полимерная цепь синтезированного стереорегулярного полибутадиена состоит на 95.0% из 1,4-*транс*-звеньев. Для анализа концевых групп был синтезирован образец полибутадиена с молекулярной массой 2000 г/моль при соотношении $[\text{Mg}]/[\text{Nd}]$, равном 2.5. На рисунке 8 обозначены сигналы атомов углерода в звеньях, которые входят в структуру полибутадиена (Т – 1,4-*транс*-звенья; С – 1,4-*цис*-звенья, V – 1,2-звенья), сигналы атомов углерода начальных звеньев полимерной цепи (E – этильные; B - бутильные), а также сигналы атомов углерода концевых звеньев (группы D и A). Таким образом, предложенный способ с использованием каталитической системы на основе

органического комплекса неодима в сочетании с бутилэтилмагнием, обеспечил получение стереорегулярных низкомолекулярных полимеров бутадиена с 1,4-*транс*-структурой.

Интенсивные исследования в стереоспецифической полимеризации бутадиена продолжаются и направлены на усовершенствование существующих и поиск новых высокоактивных каталитических систем для получения низкомолекулярных полимеров диенов.

Анализ литературных данных позволяет определить недостатки известных способов синтеза низкомолекулярных полимеров бутадиена методами стереоспецифической полимеризации. Для синтеза низкомолекулярных полимеров бутадиена процесс полимеризации следует проводить при высоких значениях концентрации катализатора. Металлорганические соединения, входящие в состав каталитических систем Циглера-Натта, являются довольно дорогостоящими реагентами, поэтому это ведет к значительному удорожанию полученных полимеров. Другим недостатком метода ионно-координационной полимеризации является сложная технология приготовления каталитических систем, высокие требования к чистоте исходного мономера и растворителя, а также необходимость проведения стадии водной отмывки полимера от продуктов разложения каталитических систем.

1.4 Катионная полимеризация бутадиена

Впервые катионную полимеризацию бутадиена в присутствии трихлорида алюминия описал Зелинский [40]. Была отмечена низкая скорость протекания реакции катионной полимеризации бутадиена под действием хлористого алюминия. В таблице 7 представлены результаты катионной полимеризации бутадиена в присутствии различного содержания $AlCl_3$.

Таблица 7 – Результаты катионной полимеризации бутадиена под действием $AlCl_3$ (по данным работы [40])

Количество $AlCl_3$ в расчете на бутадиен, %	Продолжительность полимеризации, ч	Выход полимера, %
1%	288	30
2%	96	41
3%	72	49
4%	4	66
5%	4	68

Полученный полимер бутадиена представлял собой смолу серовато-белого цвета, содержащую твердые частицы. Установлено, что с увеличением содержания хлористого алюминия в системе возрастал выход полимера, но при этом увеличивалось содержание нерастворимой фракции в полибутадиене. Был проведен анализ нерастворимой твердой фракции, который показал, что она устойчива к действию органических растворителей, слабых кислот и щелочей [40].

В работе описана катионная полимеризация бутадиена под действием безводного хлористого водорода [41]. За 4 часа процесса при температуре минус 60 °С был синтезировали резиноподобный полимер желтого цвета.

Выход готового продукта составил 50%. Непрореагировавший мономер авторы предложили отгонять от готового полимера и возвращать на стадию полимеризации. Установлено, что с повышением температуры выход продукта полимеризации уменьшался. Так, при проведении реакции при температуре минус 20 °С выход готового продукта составил 40%. По мнению автора работы [41], полученные полимеры могли быть использованы в лакокрасочной промышленности в качестве заменителей олиф, а также как пластификаторы каучуков. Авторы полагали, что преимущество нового процесса состоит в том, что полимеризация в присутствии безводного хлористого водорода при низких температурах может протекать даже при наличии в бутадиене примесей олефиновых соединений.

В патенте представлен процесс катионной полимеризации бутадиена под действием фтористого водорода в среде дихлорэтана [42]. Реакцию проводили при температуре минус 25 °С. Выход полимера составил 50%. При понижении температуры до минус 75 °С полибутадиен содержал в своем составе нерастворимую фракцию. Полученные полимеры представляли собой вязкие жидкости, растворимые в бензоле. Авторы рекомендовали использовать синтезированные полимеры в качестве компонентов пленкообразующих композиций, а также в качестве пластификатора натурального каучука.

В патенте описан процесс полимеризации бутадиена под действием гидрата трифторида бора ($\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) при температуре 25-35 °С [43]. После реакции синтезированный полимер растворяли в смеси толуола и эфира, промывали водой и разбавленным раствором бикарбоната натрия, сушили сульфатом магния. В ходе реакции была получена вязкая смола янтарного цвета. Полученные полимеры были рекомендованы для производства красок и лаков. Пленкообразующие покрытия на основе такого полимера обладали хорошей устойчивостью к щелочам. Производство низкомолекулярного полибутадиена, по мнению авторов, являлось экономически выгодным, так как использовался водный раствор катализатора. Катализатор легко удалялся

из синтезируемого полимера, и его можно использовать повторно, что повышало экономичность процесса. Если же в качестве катализатора использовать безводные галогениды металлов, то полимер было необходимо тщательно отмывать от остатков каталитической системы.

В патенте заявлен способ полимеризации бутадиена под действием каталитической системы $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ [44]. Реакцию проводили в среде изопентана при температуре на уровне $10\text{ }^\circ\text{C}$. Содержание растворимой фракции в полибутадиене, которая представляла собой желтую вязкую жидкость, составляло 71%. Авторы предложили использовать синтезированный полимер в качестве компонента лакокрасочных материалов, так как такой низкомолекулярный полибутадиен обладал хорошей адгезией ко многим поверхностям.

В работе изучена катионная полимеризация бутадиена в присутствии AlCl_3 [45]. В таблице 8 показана растворимость образцов катионного полибутадиена с разной степенью конверсии, полученных при полимеризации бутадиена под действием AlCl_3 .

Таблица 8 – Растворимость образцов «катионного» полибутадиена с разной степенью конверсии. В качестве катализатора использован раствор AlCl_3 в хлористом этиле (по данным работы [45])

№ образцов	Выход, г	Растворимость в CS_2 , г	Растворимость, %	Время, ч
1	0.1972	0.1018	51.5	0.5
2	0.1070	0.0604	56.5	2
3	0.1280	0.0664	51.9	5
4	0.1768	0.0647	36.6	23

Авторы отмечают, что при повышении конверсии бутадиена растет содержание 1,2-звеньев в структуре полимера, что и обуславливает сшивание макромолекул и образование нерастворимой фракции. В работе [45] была

исследована катионная полимеризация бутадиена под действием других кислот Льюиса. Было обнаружено, что проведение процесса в присутствии $TiCl_4$ позволило снизить содержание 1,4-структур в полимерной цепи полибутадиена. Введение в каталитическую систему диэтилового эфира не оказывает существенного влияния на микроструктуру полимерной цепи «катионного» полибутадиена, в то время как использование более полярного растворителя (нитроэтана или нитробензола) снижало количество 1,4-звеньев.

В работе была исследована катионная полимеризация бутадиена под действием трихлорида алюминия, тетраоксида олова, эфира трифторида бора, серной кислоты и хлорсульфоновой кислоты [46]. Целью работы являлся поиск методов получения полностью растворимого полимера бутадиена. Было показано, что при температуре минус 75 °С наиболее эффективными катализаторами являлись трихлорид алюминия и хлорсульфоновая кислота. Для проведения эффективного процесса полимеризации бутадиена под действием других катализаторов было необходимо использование повышенных температур. Было обнаружено, что активность трихлорида алюминия возрастала при уменьшении температуры полимеризации. При использовании в качестве катализатора хлорсульфоновой кислоты или серной кислоты полимеризация при минус 75 °С протекала медленно. При использовании в качестве катализатора тетраоксида олова процесс катионной полимеризации бутадиена протекал только при высоких температурах. Полибутадиены, полученные в присутствии исследованных катализаторов, имели вид вязких жидкостей, резиноподобных полимеров или хрупких твердых веществ. Растворимость этих полимеров в бензоле в указанном порядке уменьшается. Было установлено, что изменение природы «катионной» каталитической системы не влияло на содержание 1,4-звеньев в структуре полимера. Различные образцы синтезированного полибутадиена содержали от 53% до 60% 1,4-структур [46].

В более поздней работе сообщалось о катионной полимеризации бутадиена в среде бензола под действием диэтилалюминийхлорида в сочетании с гидратами различных солей [47]. Полученные полибутадиены имели низкую молекулярную массу и пониженную ненасыщенность (на уровне 40%). Снижение температуры полимеризации до минус 78°C позволяло существенно повысить ненасыщенность синтезированного полибутадиена. Было предположено, что ненасыщенность «катионного» полибутадиена снижалась из-за протекания реакции внутримолекулярной циклизации, которая приводила к образованию шестичленных циклогексеновых структур.

В работе была проведена квантово-химическая оценка относительной роли конкурирующих реакций при катионной полимеризации бутадиена [48]. Авторы работы полагали, что реакции роста цепи при катионной полимеризации бутадиена могли протекать по двум конкурирующим направлениям с образованием 1,4 – 1,4 (I) и 1,2 – 1,4 (II) активных центров полимеризации (рисунок 9).

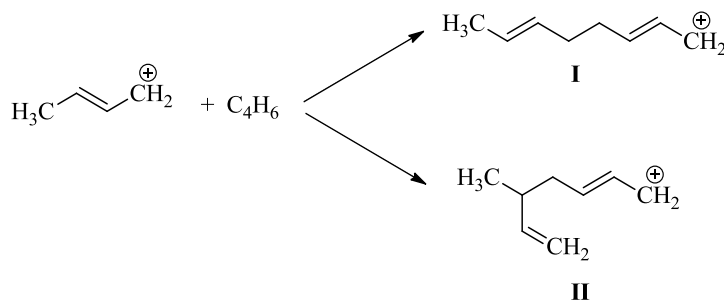


Рисунок 9 – Конкурирующие направления реакции роста полимерной цепи бутадиена (по данным работы [48])

По данным квантово-химического расчета более выгодным на стадии реакции роста цепи являлось возникновение последовательности 1,4 – 1,4-звеньев. Активные центры полимеризации, представленные на рисунке 9, могли реагировать с внутренней двойной связью полимерной цепи, что

приводило к возникновению шестичленных циклических структур (рисунок 10).

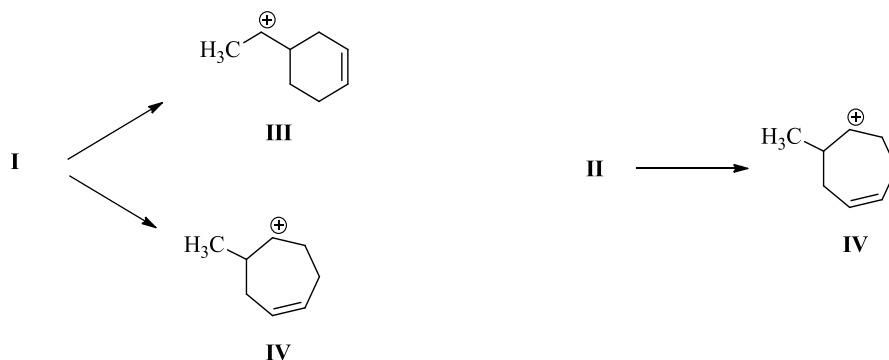


Рисунок 10 – Схема формирования циклических структур при реакции с предпоследними 1,4- (I) и 1,2-звеньями (II) (по данным работы [48])

Наибольшего внимания заслуживают дальнейшие конкурирующие процессы, протекающие с циклическими активными центрами (рисунок 11).

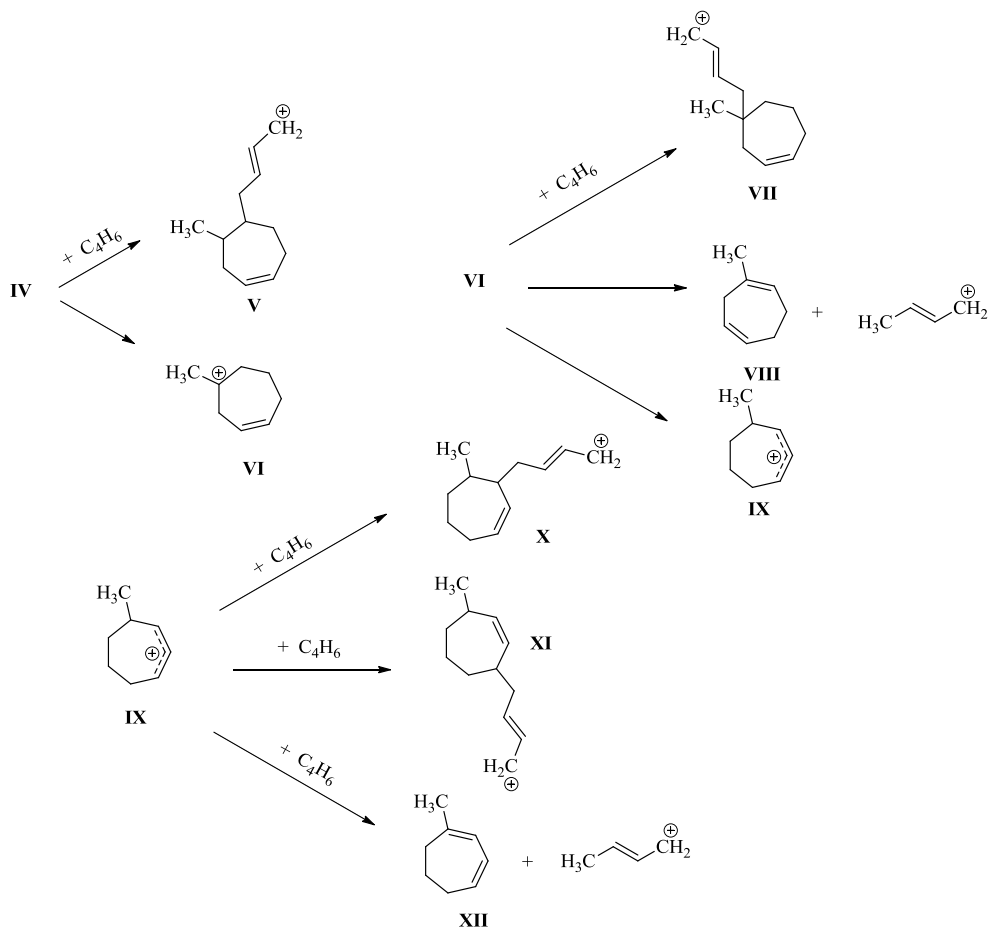


Рисунок 11 – Конкурирующие превращения циклических активных центров

Среди дальнейших превращений циклических активных центров выделяли реакции роста (V, VII, X, XI, XII), изомеризации вторичных катионов в третичные (VI, IX,) и спонтанной дезактивация (VIII, XII). В ходе анализа было установлено, что для вторичных циклических карбокатионов более выгодным процессом будет реакция роста, нежели изомеризация в третичный активный центр. Авторы объяснили такую тенденцию более высокой активностью вторичных карбокатионов. Для третичного карбокатиона VI наиболее выгодной была реакция дезактивации с передачей протона на мономер с получением структуры VIII. Для аллильного катиона IX равновероятны реакции роста и дезактивации. В реакциях роста катион IX более активен, чем VI, что связано с большей пространственной доступностью IX для реакции с мономером.

Следует отметить, что во многих современных работах по исследованию механизма катионной полимеризации сопряженных диенов отрицается факт образования циклических структур. Так, авторы работ [49, 50] на основании исследования ЯМР-спектров синтезированных олигодиенов доказали, что циклические структуры в «катионных» полидиенах отсутствуют. Образование нерастворимой фракции в ходе катионной полимеризации сопряженных диенов объясняется протеканием побочной реакции передачи растущей цепи на двойную связь полимера, в результате которой формируется разветвленные, а затем и сшитые структуры.

Следует отметить, что в настоящее время процесс катионной полимеризации бутадиена не находит практического применения в промышленности для синтеза низкомолекулярных полибутадиенов. Основной причиной этого является высокая вероятность формирования в процессе катионной полимеризации нерастворимой фракции, что значительно ухудшает эксплуатационные характеристики полимера. Однако, важными преимуществами метода катионной полимеризации для получения низкомолекулярных полимеров бутадиена является высокая скорость процесса полимеризации, низкий расход катализатора, а также возможность

получения низкомолекулярных полимеров без использования специальных регуляторов молекулярной массы.

1.5 Области применения низкомолекулярных полибутадиенов

Низкомолекулярные полимеры бутадиена находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Так, полибутадиен с концевыми гидроксильными группами (ПБКГ) представляет собой бесцветную вязкую жидкость со среднечисленной молекулярной массой в диапазоне 1500-10000 г/моль. Этот полимер характеризуется низкой температурой стеклования ($-75\text{ }^{\circ}\text{C}$), высокой гидролитической стабильностью, высокой водостойкостью, устойчивостью к растворам кислот и щелочей, высокой адгезией к различным поверхностям. Полибутадиен с гидроксильными концевыми группами растворим в толуоле, хлороформе, метилэтилкетоне, этилацетате и гексане. В промышленном масштабе ПБКГ производится такими крупными международными компаниями, как «Sartomer», «Phillips Petroleum Co», «SF Palopoli Thiokol Corp», «Zibo Qilu Chemicals Co», «Vikram Sarabhai Space Centre» под торговыми марками «Poly bd R-45HTLO», «Liquiflex H», «Liquiflex P», «Krasol LBH 2000» и др. [51]. Низкомолекулярный полибутадиен используется в качестве компонента ракетных топлив, в котором служит связующим компонентом между топливом и окислителем. Кроме того, ПБКГ используют в производстве различных грунтовок, адгезивов, клеев и герметиков [3, 4].

В настоящее время большой интерес представляет химическая модификация низкомолекулярных полибутадиенов с концевыми гидроксильными группами с целью получения новых полимерных материалов. Химическая модификация такого полимера возможна по двум направлениям: реакции модификации, протекающие по двойным связям; реакции модификации, протекающие по концевым гидроксильным группам.

К первому типу реакций модификации можно отнести получение эпоксицированного низкомолекулярного полибутадиена. В работе описан процесс получения такого полимера взаимодействием надмуравьиной кислоты, которая получена при действии перекиси водорода на муравьиную кислоту, с низкомолекулярным полибутадиеном в среде толуола при температуре 25 °С (рисунок 12) [52]. Эпоксицированный полибутадиен используют в качестве компонента для эпоксицидных смол, который увеличивает прочность композиций. Введение эпоксицидных групп в двойные связи полимера улучшает его смешиваемость с эпоксицидной смолой.

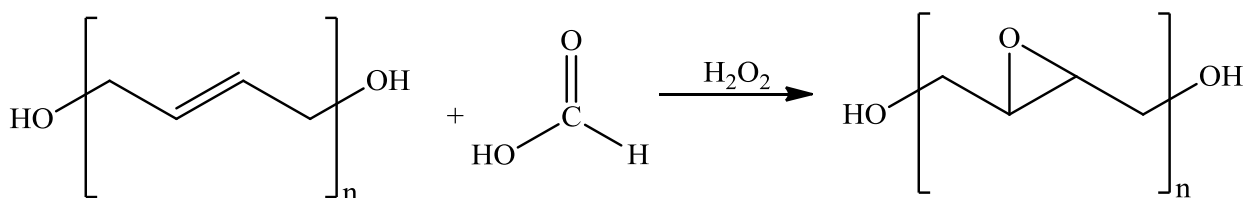


Рисунок 12 – Получение эпоксицированного низкомолекулярного полибутадиена с концевыми гидроксильными группами (по данным работы [52])

Отмечено, что ПБКГ является хорошим связующим компонентом для твердого ракетного топлива, но по своей природе такой полимер является инертным, поэтому при его использовании снижается общая энергия топлива. По этой причине с недавних пор стали использовать нитрированный ПБКГ, который обеспечивает выделение более высокого количества энергии. Нитрированный полибутадиен синтезируется путем эпоксицирования ПБКГ с последующим нитрованием оксидом азота [53].

Тиолы реагируют с двойными связями ПБКГ с образованием уникальных функциональных производных. В работе [54] описан процесс взаимодействия 2-меркаптоэтанола с полибутадиеном с концевыми гидроксильными группами. Этот процесс был разработан для увеличения гидроксильной функциональности и насыщения 1,2-двойных связей

низкомолекулярного полибутадиена с концевыми гидроксильными группами.

Другим типом модификации ПБКГ являются реакции, протекающие по концевым гидроксильным группам полимера. В другой работе описана реакция ацетилирования ПБКГ путем взаимодействия с уксусным ангидридом в растворе пиридина при 98 °С в течение 2,5 часов [55]. Авторы установили, что введение в полимер более полярных карбоксильных функциональных групп улучшает адгезию полимера к поверхности. Использовать такие полимеры предлагается в лакокрасочных материалах.

На основе ПБКГ получают механически прочные полиуретаны. В этой реакции полибутадиен с концевыми гидроксильными группами используется в качестве полиола. На рисунке 13 показана реакция низкомолекулярного полибутадиена с концевыми гидроксильными группами с толуилنديизоцианатом.

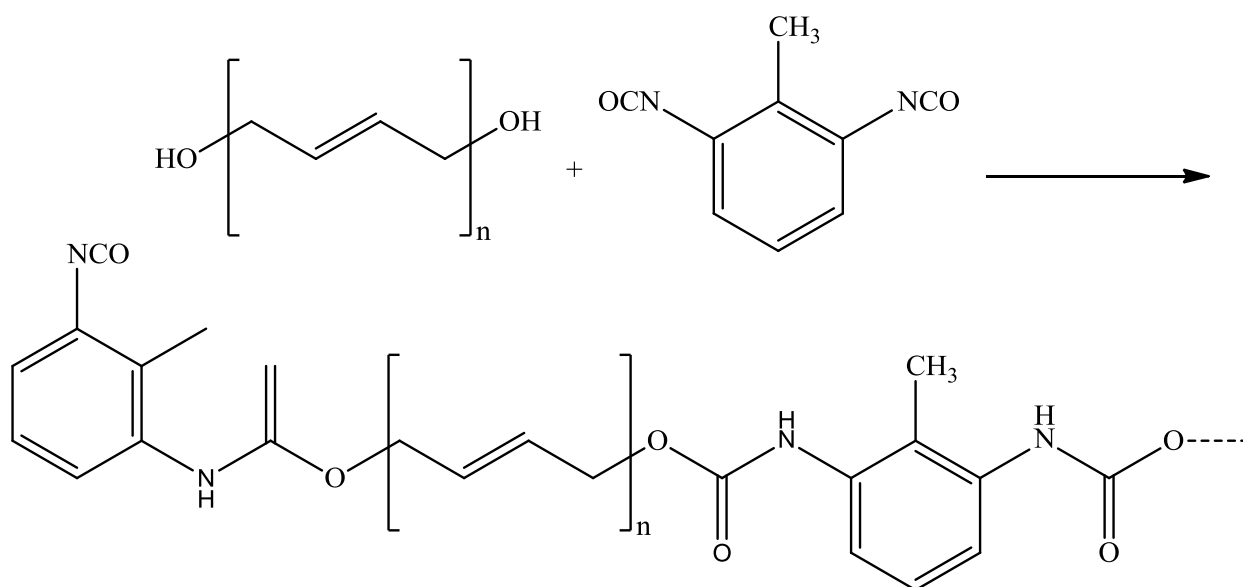


Рисунок 13 – Реакция полибутадиена ПБКГ с толуилنديизоцианатом (по данным работы [56])

Полиуретаны на основе ПБКГ характеризуются высокой прочностью на разрыв и истирание. Благодаря хорошей биоразлагаемости полиуретаны на

основе низкомолекулярного полибутадиена нашли применение в медицине для производства оболочек лекарственных препаратов, в производстве герметиков и гидроизоляционных композиций, которые обладают высокими гидрофобными свойствами.

В Российской Федерации основными разработчиками процессов получения низкомолекулярных полибутадиенов различного типа является ФГУП «Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» («НИИСК»). Производство каучуков осуществляется в Воронежском филиале ФГУП «НИИСК» [57]. На сегодняшний день наиболее востребованными являются низкомолекулярные бутадиеновые каучуки с концевыми функциональными группами. На заводе выпускают каучуки следующих марок: СКД-ГТРА (с гидроксильными концевыми группами), СКД-КТР (с карбоксильными концевыми группами). Основные характеристики каучуков представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Основные технические характеристики бутадиеновых низкомолекулярных каучуков, выпускаемых ФГУП «НИИСК» [58, 59]

Наименование показателя	СКД-ГТРА	СКД-КТР
Динамическая вязкость при 25 °С, Па·с	<10	21-27
Массовая доля функциональных групп, %	1,4-1,7	2,8-3,0
Потеря массы при сушке, %	0,3	0,2

Такие каучуки характеризуются высокой эластичностью, морозостойкостью, влагостойкостью. Наличие функциональных групп приводит к улучшению физико-механических свойств композиций на основе таких каучуков. Стоимость произведенных ФГУП «НИИСК» низкомолекулярных полимеров бутадиена начинается от 4500 руб. за 1 кг. Такая цена обусловлена сложным методом получения таких полимеров, трудоемким и энергозатратным процессом отмывки и сушки готового продукта. В настоящее время ФГУП «НИИСК» занимается созданием новых

полимеров на основе низкомолекулярных полибутадиенов с концевыми функциональными группами.

Другой важной разработкой ФГУП «НИИСК» является получение малеинизированного низкомолекулярного полибутадиена. Такой полимер получают путем взаимодействия полибутадиена с концевыми гидроксильными группами с малеиновым ангидридом при 80 °С в течение 24 часов в атмосфере азота [60]. Малеинизированный полимер бутадиена используется в качестве эффективной адгезионной добавки к битуму. Битум, содержащий такую добавку, имеет хорошее сцепление с любыми видами минеральных наполнителей при изготовлении верхнего слоя дорожного покрытия. На основе малеинизированного низкомолекулярного полибутадиена получают ряд других ценных соединений. Например, при проведении реакции полибутадиена с малеиновым ангидридом в растворе гидроксида натрия образующийся малеинизированный полибутадиен подвергается щелочному гидролизу с получением натриевой соли, которая может применяться в качестве эмульгатора для водно-эмульсионных систем (рисунок 14) [24].

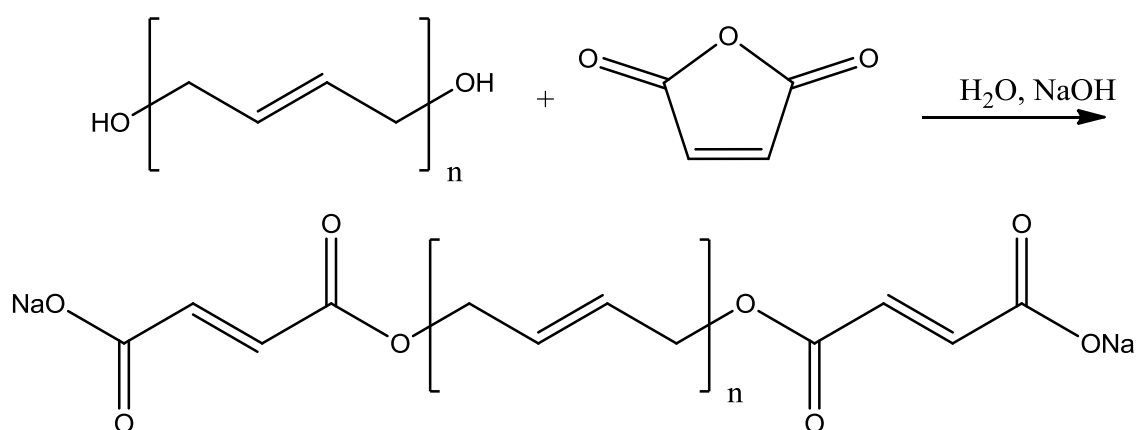


Рисунок 14 – Реакция низкомолекулярного полибутадиена с малеиновым ангидридом в щелочной среде по данным работы [24]

ОАО «Ефремовский завод синтетического каучука» производит низкомолекулярный каучук марки СКДСН методом анионной

полимеризации бутадиена в растворе [61]. Технические характеристики низкомолекулярного полибутадиена СКДСН приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Технические характеристики низкомолекулярного полибутадиенового каучука СКДСН, выпускаемого на «Ефремовском заводе синтетического каучука»

Наименование показателей	Нормированное значение
Динамическая вязкость при 50°С, Па·с	30,0 - 80,0
Массовая доля золы, %	0,3
Потеря массы при сушке, %	0,7
Массовая доля водорастворимой части золы, %	0,1

Каучук СКДСН применяется при изготовлении герметиков, битумсодержащих, электроизоляционных, антикоррозионных покрытий и пластификаторов. На этом же предприятии производят низкомолекулярный полибутадиеновый каучук марки СКДН-Н, процесс получения которого основан на полимеризации бутадиена под действием каталитической системы на основе солей никеля и алюминийорганических соединений. Этот низкомолекулярный каучук обладает повышенной стойкостью к окислению. Он находит широкое применение в лакокрасочной промышленности для изготовления лаков, красок, антикоррозионных композиций [61].

Мировым лидером в производстве нефункциональных низкомолекулярных полибутадиенов является японская компания «KURARAY LIQUID RUBBER», которая выпускает несколько марок низкомолекулярного полибутадиена с различными физико-химическими характеристиками. Технические показатели каучуков этой фирмы представлены в таблице 11 [62]. Низкомолекулярные полибутадиены марок LBR-302, 305, 307 содержат преимущественно 1,4-звенья, а полимеры марок LBR-352 и 361 состоят как из 1,4-, так и из 1,2-звеньев.

Таблица 11 – Физико-химические показатели низкомолекулярных каучуков на основе бутадиена, выпускаемых фирмой «KURARAY LIQUID RUBBER» (по данным работы [62])

Марка	Молекулярная масса	Вязкость, Па·с	Температура стеклования, °С
LBR-302	5500	0.6	-85
LBR-307	8000	1.5	-95
LBR-305	26000	40	-95
LBR-300	45000	280	-95
LBR-352	9000	6	-60
LBR-361	5500	5.5	-49

Производители рекомендуют использовать такие каучуки в качестве компонентов пластификаторов, герметиков, клеев.

Выводы по разделу

Анализ литературных данных, приведенных в разделах 1.1 – 1.5, позволяет сделать вывод, что низкомолекулярные каучуки на основе бутадиена являются уникальными полимерными продуктами, которые широко применяются в различных отраслях промышленности. В процессах производства низкомолекулярных полимеров бутадиена используются методы радикальной, анионной и стереоспецифической полимеризации. Эти методы получения полимеров бутадиена характеризуется сложной технологией, необходимостью применения дорогостоящих каталитических систем и использования в ходе полимеризации добавок регуляторов молекулярных масс, а также проведения стадии водной отмывки полимера от остатков катализатора. Это обуславливает высокую стоимость низкомолекулярных полибутадиенов, выпускаемых в промышленности, которая, как правило, в несколько раз выше стоимости высокомолекулярных полимеров бутадиена.

В этой связи актуальной задачей является разработка новых эффективных подходов к получению низкомолекулярных полибутадиенов. Одним из таких подходов может являться разработка метода синтеза полибутадиена с использованием реакции катионной полимеризации бутадиена. Преимуществом метода катионной полимеризации является высокая скорость процесса и количественный выход полимера, дешевизна и доступность каталитических систем на основе промышленно производимых кислот Льюиса, а также возможность получения низкомолекулярных полимеров без применения регуляторов молекулярных масс. Существенным недостатком метода катионной полимеризации бутадиена является высокая вероятность протекания побочных реакций сшивки полимерных цепей с образованием в составе полибутадиена нерастворимой фракции. Разработка новых эффективных методов подавления побочной реакции гелеобразования в ходе катионной полимеризации бутадиена позволит синтезировать полностью растворимые полимеры бутадиена. В известных публикациях, посвященных исследованию процессов катионной полимеризации бутадиена, такие методы не описаны, поэтому в настоящее время реакция катионной полимеризации не используется при промышленном синтезе низкомолекулярных полимеров бутадиена.

В этой связи разработка новых методов и технологий проведения процесса катионной полимеризации бутадиена, обеспечивающих получение полностью растворимых полимеров с контролируемой молекулярной массой является перспективной и актуальной.

2. Экспериментальная часть

2.1 Исходные вещества

В качестве мономера использовали бутадиен-1,3 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) производства ООО «СИБУР Тольятти» (г. Тольятти) следующего состава (мас.%): бутадиен — 99.60, *цис*-2-бутен — 0.18; *транс*-2-бутен — 0.14; изобутилен — 0.05; 1-бутен — 0.03. Бутадиен очищали от микропримесей воды и стабилизатора путем пропускания через колонку, заполненную термоактивированными цеолитами марки NaA. Очищенный бутадиен собирали в охлажденную ловушку и смешивали с расчетным количеством растворителя.

В качестве растворителей процесса полимеризации использовали хлористый метилен (дихлорметан, CH_2Cl_2) фирмы «Sigma Aldrich» с содержанием основного вещества более 99.9 мас.% и 2-метил-2-хлорпропан (*трет*-бутилхлорид, $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$) фирмы «Fluka» с содержанием основного компонента более 99.5 мас.%. Перед использованием хлористый метилен и *трет*-бутилхлорид перегоняли над гидридом кальция в атмосфере аргона.

Для приготовления каталитических систем в качестве кислоты Льюиса применяли тетрахлорид титана (TiCl_4 , «Aldrich», >99.9 мас.%), который использовали без дополнительной очистки.

Трифторуксусную кислоту (CF_3COOH) производства фирмы Aldrich с содержанием основного компонента в количестве более 99.5 мас.% применяли без дополнительной очистки.

В качестве дезактиватора использовали смесь окиси пропилена с метанолом (соотношение 1:1 по объему). Окись пропилена ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) марки «Fluka» с содержанием основного вещества более 99.6 мас.% и метанол (CH_3OH) марки «Fluka» с содержанием основного вещества 99.9 мас.% использовали без дополнительной очистки.

Для создания инертной атмосферы в процессе катионной полимеризации

бутадиена использовали аргон марки «А» производства Оренбургского газораспределительного завода с содержанием основного компонента более 99.99 мас.%. Перед проведением процесса полимеризации аргон осушали пропусканием через колонку с термоактивированной окисью алюминия (Al_2O_3).

Для очистки синтезированного полибутадиена от продуктов дезактивации каталитической системы методом колоночной хроматографии применяли силикагель (SiO_2) марки «Silica gel 60» (Fluka) с размером частиц 0.063-0.2 мм (70-230 меш по ASTM), который использовали без дополнительной очистки. В качестве элюента применяли хлороформ (CH_3Cl) – марки «х.ч.» с содержанием основного вещества более 99.9 мас.% без дополнительной очистки.

Для стабилизации полимеров бутадиена использовали антиоксидант N-изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамин (4010 NA, «Bayer AG») с содержанием основного вещества более 99.9 мас.% без дополнительной очистки.

Для приготовления пленок покрытий из синтезированных полимеров бутадиена использовали м-ксилол ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, «Aldrich», 99.5 мас.%) и сиккатив ЖК-1 (98.0 мас.%), которые использовали без дополнительной очистки.

Для модификации полимера использовали пара-фенилендиамин ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$) марки «Sigma Aldrich» с содержанием основного компонента ≥ 99.0 мас.% и гидроксид калия (KOH, 99.5 мас.%), которые использовали без дополнительной очистки. В качестве растворителя применяли 1,4-диоксан (диэтилендиоксид, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, «РЕАХИМ», ≥ 99.0 мас.%). Перед проведением реакции модификации полимера бутадиена диоксан перегоняли над гидридом кальция в атмосфере аргона.

2.2 Проведение процесса полимеризации бутадиена

2.2.1 Приготовление каталитических систем

Каталитические системы для полимеризации бутадиена готовили в стеклянных баллонах объемом 15-20 мл. Каждый баллон снабжен магнитной мешалкой, резиновой пробкой, которая фиксировалась на горлышке металлическим зажимом. Баллоны предварительно вакуумировали в нагретом состоянии и заполняли аргоном. Введение растворов компонентов каталитических систем в баллон осуществляли герметичными стеклянными шприцами (Fluka), которые предварительно продували током аргона.

2.2.2 Проведение процесса катионной полимеризации

Катионную полимеризацию бутадиена проводили в атмосфере аргона в предварительно прогретых в вакууме стеклянных баллонах на 15-20 мл, снабженных магнитной мешалкой и резиновой пробкой, зафиксированной специальным зажимом. Предварительно в отдельном баллоне готовили раствор бутадиена в заданном растворителе. Концентрацию мономера в растворе рассчитывали по весу компонентов. Введение раствора бутадиена в баллон полимеризации проводили охлажденным герметичным шприцом, предварительно продуты аргоном. После термостатирования раствора бутадиена в баллоне полимеризации при заданной температуре в течение 5 минут, в баллон шприцом вводили раствор каталитической системы, и этот момент считали началом проведения процесса полимеризации. Процесс полимеризации прекращали добавлением в баллон дезактиватора (смеси окиси пропилена с метанолом). Для стабилизации полимера в реакционную массу вводили раствор стабилизатора 4010 NA в расчете 0.5 мас. % на полимер. Полимер выделяли выпариванием из баллонов полимеризации растворителя и непрореагировавшего мономера сначала при комнатной температуре и атмосферном давлении, а затем содержимое баллонов сушили под вакуумом при температуре 50°C до постоянного веса. Конверсии мономера определялись гравиметрическим методом.

2.2.3 Очистка полимера бутадиена от остатков каталитической системы

Перед проведением анализов синтезированного полимера методами гель-проникающей хроматографии и ЯМР-спектроскопии образцы полибутадиена очищали от остатков катализатора методом колоночной хроматографии. В качестве адсорбента применяли силикагель, в качестве элюента использовали хлороформ. Отбирали навеску синтезированного полимера и растворяли в минимально необходимом количестве хлороформа. Раствор полимера переносили на хроматографическую колонку, предварительно заполненную силикагелем. Затем колонку промывали хлороформом до полного элюирования очищенного полимера из колонки. Наличие полимера в отобранных фракциях элюента определяли с помощью метода тонкослойной хроматографии на стеклянных пластинках (Fluka), на которых нанесен слой силикагеля. Пластинки проявляли обрызгиванием с помощью 10 мас. % раствора серной кислоты в этаноле с последующим нагреванием при температуре 100 °С в течение 5 минут. Собранные фракции растворов полимера объединяли и дополнительно добавляли по 0.2 мас. % стабилизатора в расчете на массу полимера. Из собранных очищенных фракций полимера выпаривали растворитель на роторном испарителе при температуре 40 °С, затем полимер дополнительно сушили под высоким вакуумом при 50 °С до постоянного веса.

2.3 Характеристики полибутадиена

2.3.1 Определение нерастворимой фракции в полученном полимере

Содержание нерастворимой фракции (НФ) в синтезированных полимерах бутадиена определяли экстракцией толуолом в аппарате Сокслета. Процесс вели 24 часа. Синтезированные полимеры бутадиена переносили в предварительно взвешенные бумажные мешочки, после чего загружали в аппарат Сокслета. В ходе экстракции растворимая фракция полибутадиена

растворялась в толуоле, а нерастворимую фракцию, оставшуюся в мешочке, сушили под вакуумом при 50 °С до постоянного веса. Процентное содержание нерастворимой фракции (НФ) определяли гравиметрическим методом. Расчет вели по формуле (1):

$$K = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100\% \quad (1)$$

где K – содержание НФ в синтезированном полимере, мас.%;

m_1 – масса полимера до экстракции, г;

m_2 – масса полимера после экстракции, г.

2.3.2 Определение молекулярных характеристик полимеров

Молекулярные характеристики полибутадиена (M_n и M_w – среднечисленная и среднемассовая молекулярные массы соответственно, M_w/M_n – полидисперсность) определяли методом гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе Waters-Alliance GPCV-2000 с двумя детекторами (рефрактометрическим и вискозиметрическим) и набором стирогелевых колонок марки «Styrogel» с размером пор равных 500 (HR-2), 10^3 (HR-3), 10^4 (HR-4) и 10^5 (HR-5) Å. Толуол использовали как элюент, скорость элюирования составляла 0.5 мл/мин, температура 30 °С. Калибровку колонок осуществляли по полистирольным стандартам фирмы «Waters».

2.3.3 Определение ненасыщенности и содержания структурных звеньев в полибутадиене

Ненасыщенность и микроструктуру полибутадиена определяли методом ЯМР-спектроскопии высокого разрешения. ^1H и ^{13}C - ЯМР-спектры полимера регистрировали на спектрометре «Bruker Avance-600» с числом накоплений сигнала не менее 8000 и задержкой между импульсами 12 с. Образцы готовили в виде 10 мас. % растворов в CDCl_3 в ампулах диаметром 5 мм. Эффект Оверхаузера минимизирован регистрацией спектров в режиме

«Inverse gate decoupling». Идентификация сигналов на ЯМР-спектрах проводилась с использованием двумерной гетероядерной корреляционной ЯМР-спектроскопии $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}\text{HSQC}$, а также $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}\text{HMBC}$.

Расчет ненасыщенности полимера проводили по интенсивности сигналов на ^{13}C ЯМР-спектре полибутадиена. Первоначально была определена суммарная интегральная интенсивность сигналов атомов углерода в алифатической и олефиновой областях спектра полибутадиена. Затем была рассчитана теоретическая интенсивность сигналов атомов углерода в олефиновой области спектра, которая составляла половину от суммарной интенсивности сигналов. Степень ненасыщенности рассчитывали, как отношение экспериментально определенной интегральной интенсивности атомов углерода в олефиновой области ЯМР-спектра к теоретической.

Расчет положения сигналов атомов углерода на ^{13}C ЯМР-спектре проводили методом аддитивных инкрементов замещения с использованием программы Advanced Chemistry Development Software.

Расчет содержания 1,4-транс- и 1,2-звеньев в основной полимерной цепи полибутадиена проводили по интенсивности сигналов в олефиновой области ^{13}C ЯМР-спектра. На первом этапе была определена интенсивность сигналов 1,2-звеньев суммированием интенсивностей всех сигналов в областях между химическими сдвигами (δ) 110 и 120 м.д., а также δ 138 и 150 м.д. Затем была установлена интенсивность сигналов 1,4-транс-звеньев суммированием интенсивностей всех сигналов в области между δ 120 м.д. и 138 м.д. На основании полученных данных содержание 1,4- транс- и 1,2-звеньев в полибутадиеновой цепи было определено по формулам (2) и (3):

$$\%_{1,4\text{-транс-}} = \frac{I(\Sigma_{1,4\text{-транс-}})}{I(\Sigma_{1,4\text{-транс-}} + \Sigma_{1,2\text{-звенья}})} \cdot 100\% \quad (2)$$

$$\%_{1,2\text{-звенья}} = \frac{I(\Sigma_{1,2\text{-звенья}})}{I(\Sigma_{1,4\text{-транс-}} + \Sigma_{1,2\text{-звенья}})} \cdot 100\% \quad (3)$$

где $\%_{1,4\text{-транс-}}$ – содержание 1,4-транс звеньев в полимерной цепи, %;

$\%_{1,2\text{-звеньев}}$ – содержание 1,2-звеньев в полимерной цепи, %;

$I(\Sigma_{1,4\text{-транс-}})$ – суммарная интенсивность сигналов 1,4-транс-звеньев;

$I(\Sigma_{1,2\text{-звеньев}})$ – суммарная интенсивность сигналов 1,2-звеньев.

Относительная погрешность измерений составляла ± 1 отн. %.

2.3.4 Определение времени высыхания пленок полимеров на основе синтезированного полибутадиена

Пленкообразующие свойства полученных полимеров бутадиена определяли по ГОСТ 19007-73. Для испытания готовили композицию, содержащую 56 мас.% полибутадиена, 39 мас.% м-ксилола и 5 мас.% сиккатива ЖК-1. Композицию тонким слоем наносили на обезжиренное стекло и сушили на воздухе при комнатной температуре. Время высыхания пленок определяли по ГОСТ 19007-73.

2.3.5 Проведение реакции модификации «катионного» полибутадиена пара-фенилендиамином

Образец полибутадиена растворяли в диоксане и смешивали с пара-фенилендиамином, растворенным в диоксане, в массовом соотношении 1:2. В реакционную смесь добавляли раствор гидроксида калия в диоксане. Реакцию модификации полибутадиена проводили в трехгорлой колбе, снабженной термометром, механической мешалкой и обратным холодильником. Время реакции 48 часов, температура 110 °С. После окончания процесса модификации диоксан отгоняли от полимера вакуумной перегонкой, а синтезированный полимер несколько раз промывали водой для удаления непрореагировавшего пара-фенилендиамина и хлорида калия. Очищенный полимер сушили под вакуумом при 40 °С до постоянного веса.

Анализ модифицированного полибутадиена проводили методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

Вывод по экспериментальной части

Таким образом, описанные в данном разделе методики по очистке реагентов, приготовлению каталитических систем, а также по проведению процесса катионной полимеризации бутадиена позволили эффективно синтезировать полибутадиен. Молекулярные характеристики полученного полимера установлены с помощью метода гель-проникающей хроматографии. Строение полимерной цепи и терминальных звеньев подтверждено на основе анализа ^1H и ^{13}C ЯМР-спектров. Также описаны разработанные методики по получению высокомолекулярного стабилизатора на основе «катионного» полибутадиена. Результаты проведенных экспериментов подробно описаны в следующем разделе диссертации.

3. Обсуждение результатов

Как показано в литературном обзоре (раздел 1.4) ни одна из описанных в литературе катионных каталитических систем полимеризации бутадиена не позволяет с высоким выходом синтезировать полностью растворимый полибутадиен. Поэтому в данной работе впервые изучены закономерности катионной полимеризации бутадиена под действием новых высокоэффективных каталитических систем на основе тетрахлорида титана ($TiCl_4$). Тетрахлорид титана является жидкостью, которую удобно дозировать при приготовлении каталитической системы. В этой связи эта недорогая кислота Льюиса широко используется в отрасли синтетического каучука при приготовлении катализаторов [63].

3.1 Катионная полимеризация бутадиена в присутствии каталитической системы тетрахлорид титана – трифторуксусная кислота

3.1.1 Закономерности процесса полимеризации бутадиена

Процесс катионной полимеризации бутадиена под действием $TiCl_4$ без добавления в каталитическую систему инициаторов полимеризации протекает с чрезвычайно низкой скоростью (рис. 15, зависимость 1). Так, за 30 минут процесса при температуре полимеризации минус 78 °С выход полибутадиена составляет всего 2.5 мас.% (рисунок 15, зависимость 1). Схожие результаты были получены и при повышении температуры полимеризации до 20 °С. По-видимому, в данных случаях инициаторами процесса катионной полимеризации бутадиена являются микропримеси воды и кислородсодержащих соединений, которые содержатся в реакционной массе даже после тщательной очистки исходных реагентов.

Для активации процесса катионной полимеризации бутадиена в титановую каталитическую систему был введен инициатор процесса

полимеризации – трифторуксусная кислота (CF_3COOH). Установлено, что добавление CF_3COOH в титановую каталитическую систему позволяет существенно повысить скорость полимеризации и выход полибутадиена при различных температурах процесса полимеризации [50, 64, 65] (рисунок 15, зависимости 2 и 3).

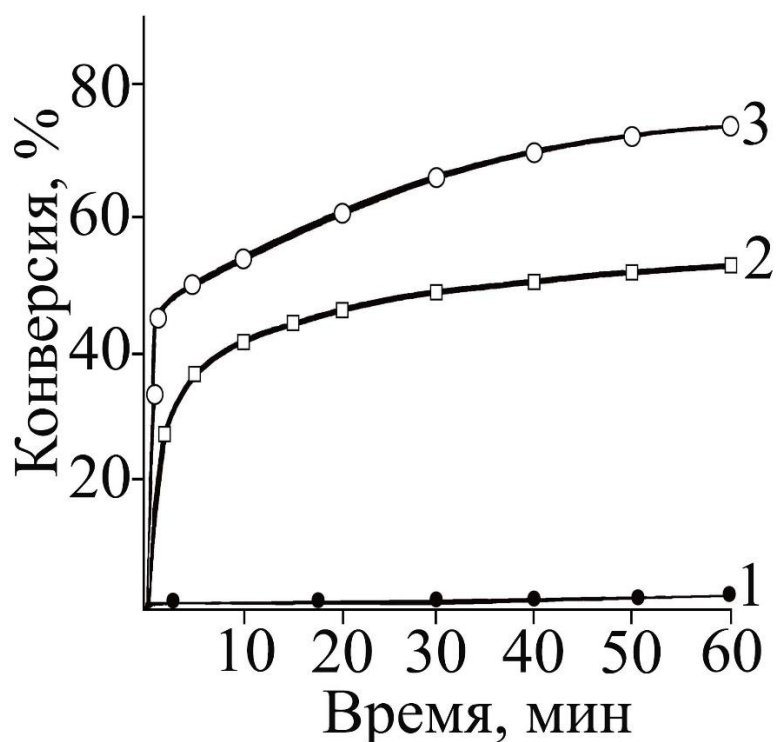


Рисунок 15 – Зависимость конверсии бутадиена от продолжительности процесса катонной полимеризации под действием каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{CF}_3\text{COOH}$ при температурах $20\text{ }^\circ\text{C}$ (2) и минус $78\text{ }^\circ\text{C}$ (1, 3). Условия полимеризации: $[\text{C}_4\text{H}_6] = 2.0$ моль/л, $[\text{TiCl}_4] = 1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, мольное соотношение $\text{CF}_3\text{COOH} / \text{TiCl}_4 = 0$ (1), 2.0 (2, 3), хлористый метилен

Как видно из данных рисунка 15, процесс катонной полимеризации бутадиена в среде хлористого метилена под действием каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{CF}_3\text{COOH}$ носит выраженный нестационарный характер. Так, наиболее высокая скорость полимеризации наблюдается на начальных этапах процесса, но с ростом конверсии бутадиена скорость полимеризации резко снижается. Так, при проведении процесса полимеризации при минус $78\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 15, зависимость 3) за первые 10 минут реакции конверсия мономера

составляет 56 мас.%, за 20 минут – 60 мас.%, а за 30 минут 65 мас.%. Следовательно, с увеличением продолжительности процесса полимеризации бутадиена рост конверсии мономера становится незначительным. Аналогичная ситуация происходит и при проведении процесса полимеризации при 20 °С (рисунок 15, зависимость 2).

Следует отметить, что скорость полимеризации и выход полибутадиена при повышении температуры процесса уменьшаются, что является типичной зависимостью для катионной полимеризации ненасыщенных соединений [66].

На рисунке 16 представлены полулогарифмические анаморфозы конверсионных зависимостей процесса полимеризации бутадиена под действием каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{CF}_3\text{COOH}$.

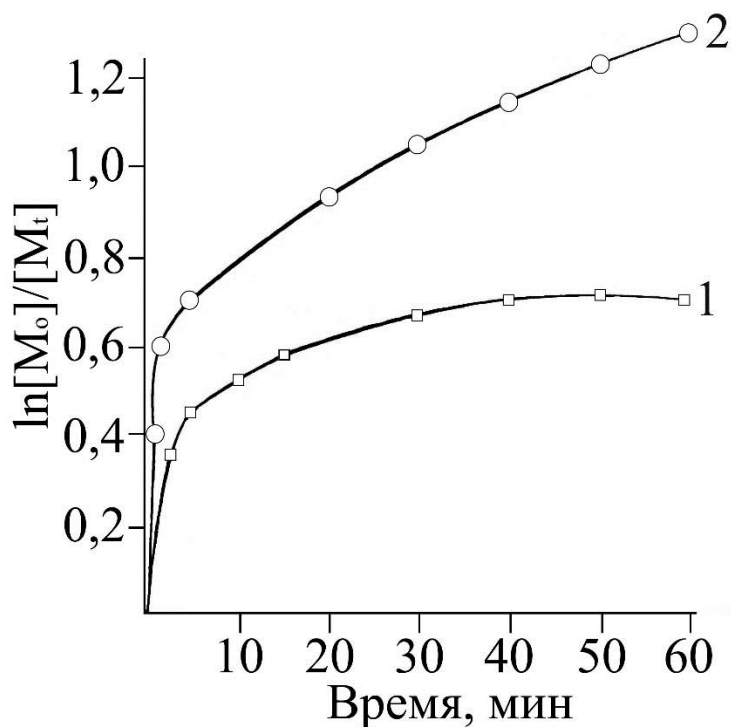


Рисунок 16 – Зависимости $\ln[M_0]/[M_t]$ полибутадиена от продолжительности процесса катионной полимеризации бутадиена при температурах 20 °С (1) и минус 78 °С (2) в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{CF}_3\text{COOH}$. $[M_0]$ – исходная, $[M_t]$ – текущая концентрации мономера в системе

Как видно из данных рисунка 16, ни на одном участке кинетических кривых не наблюдается линейная зависимость $\ln[M_0]/[M_t]$ от времени полимеризации, что говорит о том, что процесс полимеризации бутадиена в присутствии каталитической системы $TiCl_4 - CF_3COOH$ не является реакцией первого порядка по мономеру [67].

На следующем этапе работы было изучено влияние температуры процесса полимеризации бутадиена на содержание нерастворимой фракции (НФ) и молекулярные характеристики получаемого полимера [50, 64, 65] (таблица 12).

Таблица 12 – Зависимость конверсии бутадиена, содержания нерастворимой фракции (НФ) и молекулярных характеристик полибутадиена от температуры и продолжительности процесса полимеризации. Условия полимеризации представлены на рисунке 15

Т, °С	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
-78	0.5	33.2	0	9.3	22.3	2.4
	1.0	44.3	0	12.1	131.9	10.9
	5.0	49.4	0	15.3	353.4	23.1
	15.0	50.2	0	15.5	362.7	23.4
	60.0	71.9	42.7	–	–	–
+20	1.0	27.9	0	3.0	12.9	4.3
	5.0	36.7	0	3.6	11.5	3.2
	15.0	43.6	0	3.8	15.9	4.1
	60.0	50.2	0	3.8	47.1	12.4

При температуре минус 78 °С полностью растворимый полимер бутадиена образуется при конверсиях мономера не более 60 мас.%. При более высоких степенях превращения мономера в составе полимера формируется нерастворимая фракция. При повышении температуры до 20 °С

нерастворимая фракция в составе полибутадиена не обнаружена во всем исследованном интервале конверсий мономера (таблица 12).

Следует отметить, что при температуре полимеризации 20 °С образующийся полимер характеризуется более низкими значениями средних молекулярных масс и полидисперсности по сравнению с полибутадиеном, синтезированным при температуре минус 78 °С.

На рисунках 17 и 18 представлены хроматограммы полибутадиена, полученного при полимеризации бутадиена под действием каталитической системы $TiCl_4 - CF_3COOH$ при температурах процесса полимеризации минус 78 °С (рисунок 17) и + 20 °С (рисунок 18). Как видно из данных таблицы 12, с ростом конверсии бутадиена значения средних молекулярных масс и полидисперсности полимера увеличиваются.

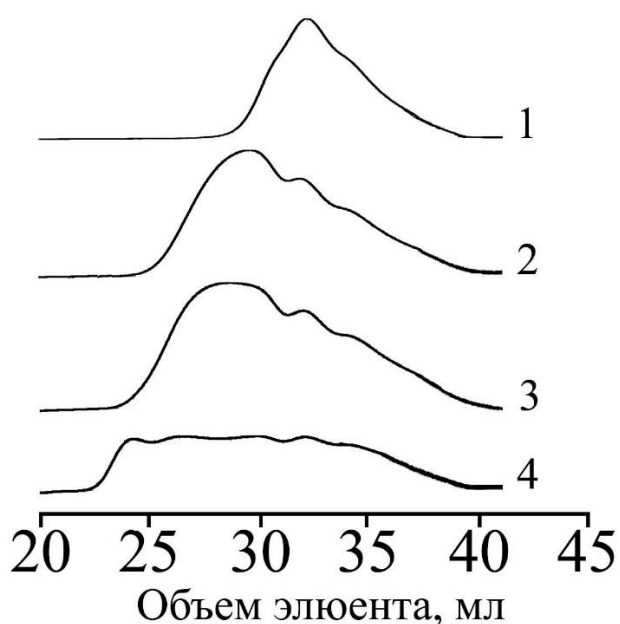


Рисунок 17 – Хроматограммы полибутадиена, полученного в среде хлористого метилена при конверсиях мономера 33.2 (1), 44.3 (2), 49.4 (3), 50.2 (4) мас.%. Условия полимеризации: минус 78 °С, $[TiCl_4] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[C_4H_6] = 2.0$ моль/л.

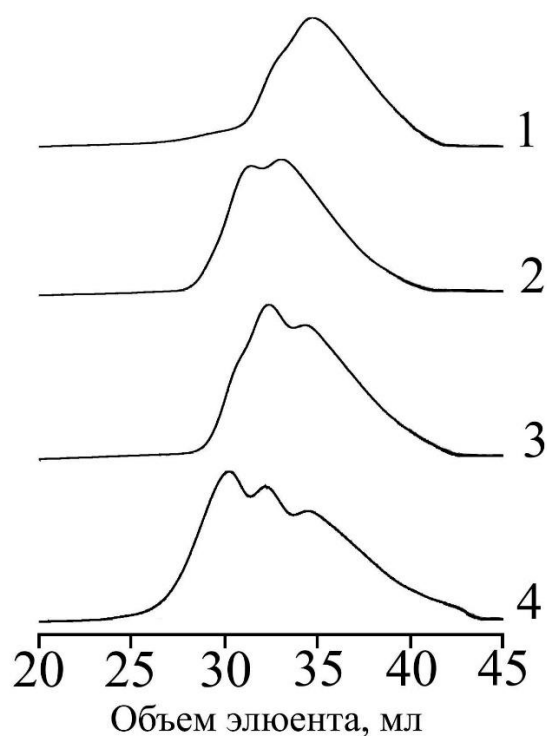


Рисунок 18 – Хроматограммы полибутадиена, полученного в среде хлористого метилена при конверсиях мономера 27.9 (1), 36.7 (2), 43.6 (3), 50.2 (4) мас.%. Условия полимеризации: 20 °С, $[TiCl_4] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[C_4H_6] = 2.0$ моль/л.

При низких конверсиях мономера полибутадиен характеризуется молекулярно-массовым распределением, близким к мономодальному (рисунки 17 и 18, зависимости 1). С ростом конверсии бутадиена доля высокомолекулярных фракций в составе полимера возрастает (рис. 17 и 18 хроматограммы 2-4), что ведет к увеличению значений полидисперсности полибутадиена (таблица 12).

Таким образом, характерной чертой процесса полимеризации бутадиена под действием каталитической системы $TiCl_4 - CF_3COOH$ является выраженный нестационарный характер процесса, невысокий выход полимера за технологически удобную продолжительность процесса полимеризации и значительный рост значений средних молекулярных масс и полидисперсности с увеличением продолжительности процесса полимеризации.

3.1.2 Микроструктура основной полимерной цепи «катионного» полибутадиена, синтезированного на каталитической системе $\text{TiCl}_4 - \text{CF}_3\text{COOH}$

На следующем этапе работы исследовано строение полимерной цепи «катионного» полибутадиена, синтезированного в присутствии $\text{TiCl}_4 - \text{CF}_3\text{COOH}$. ^1H ЯМР-спектр полибутадиена, синтезированного в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{CF}_3\text{COOH}$, представлен на рисунке 19.

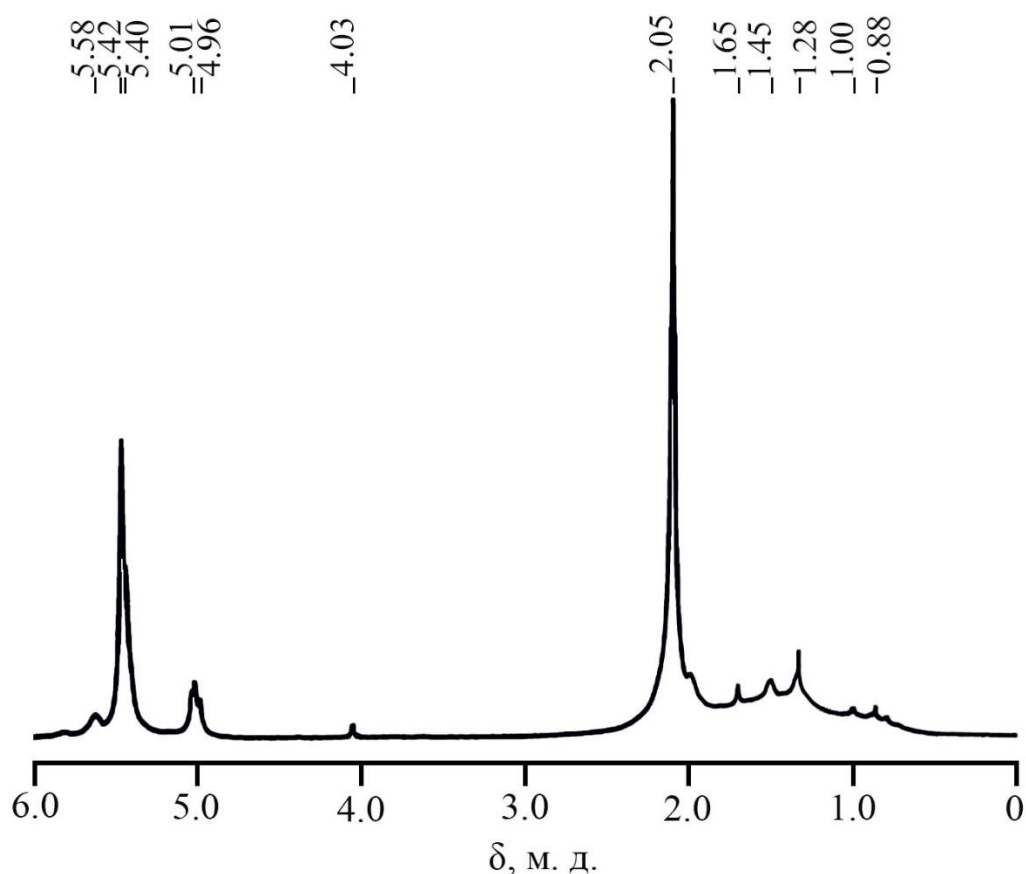


Рисунок 19 – ^1H ЯМР-спектр «катионного» полибутадиена, синтезированного в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{CF}_3\text{COOH}$. Условия синтеза полибутадиена: $[\text{TiCl}_4] = 1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{CF}_3\text{COOH}] = 2.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{C}_4\text{H}_6] = 2.0$ моль/л, минус 78°C , хлористый метилен. Время реакции 1 мин, конверсия мономера 44.3 мас. %.

По результатам анализа литературных данных [68] было установлено, что сигналы с химическим сдвигом (δ) 2,05 м.д принадлежат протонам метиленовых атомов углерода ($-\text{CH}_2-$) в 1,4-*транс*-звене (рис.19). Серия перекрывающихся сигналов в области 4,96–5,01 м.д. принадлежит протонам

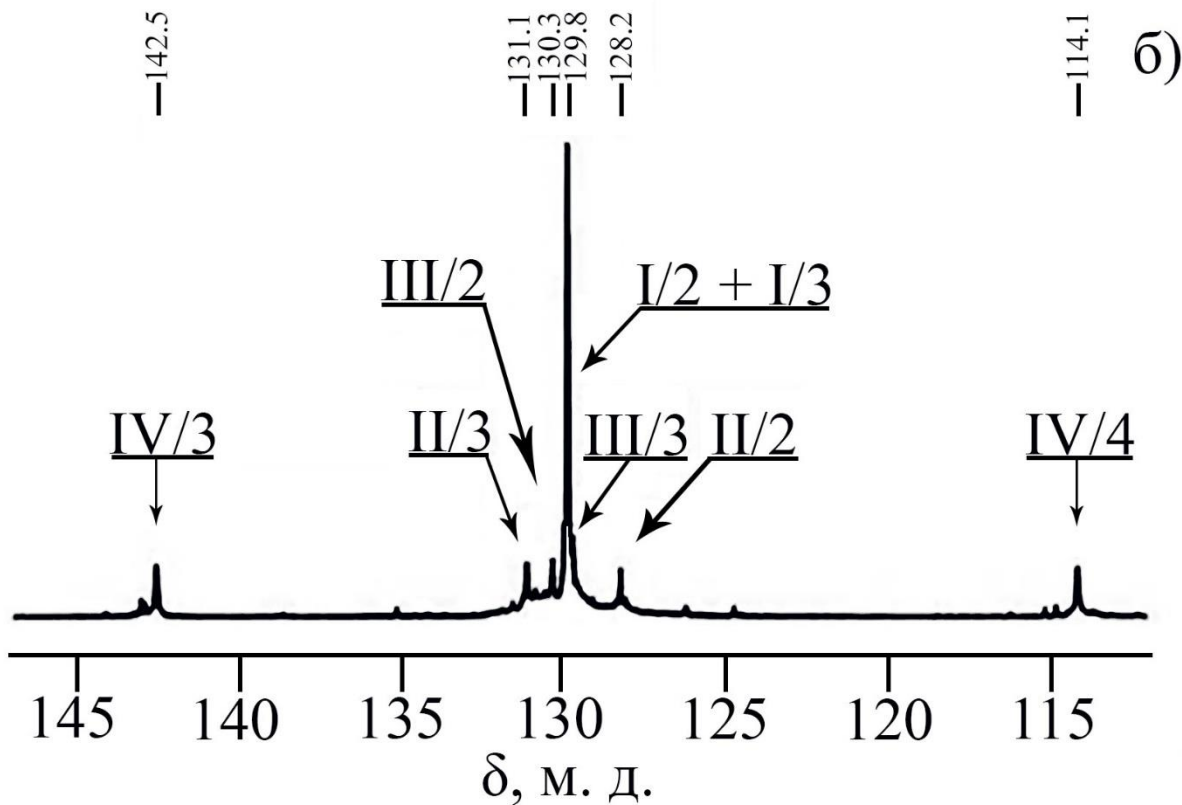
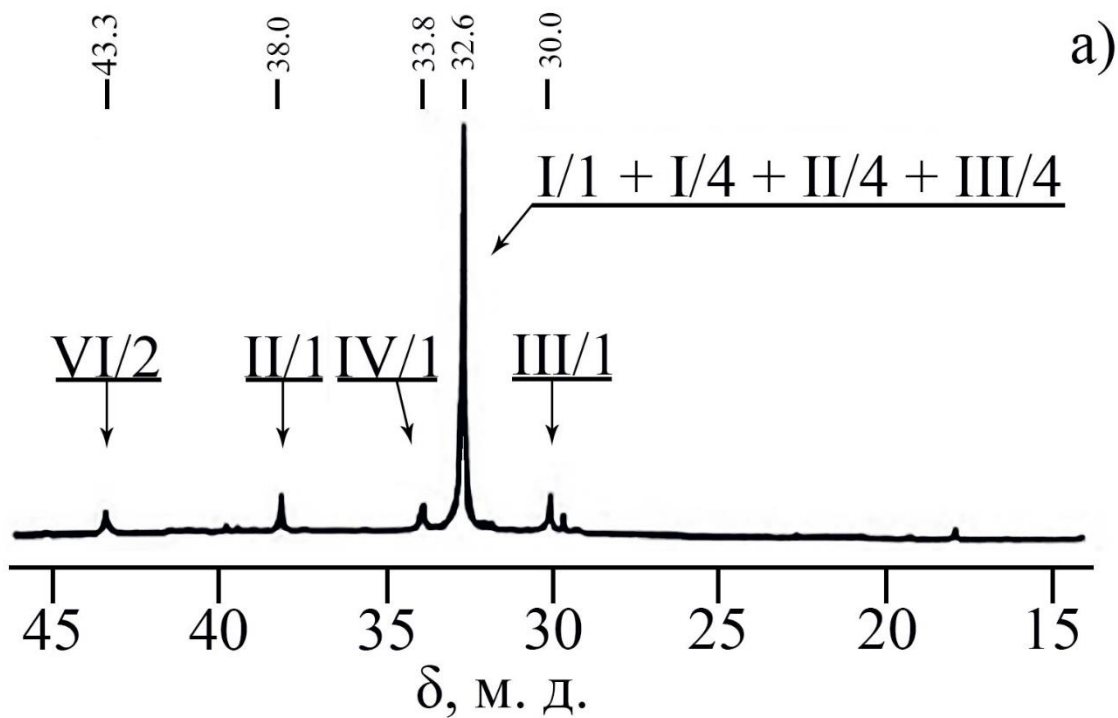


Рисунок 20 - Алифатическая (а) и олефиновая (б) области ^{13}C ЯМР спектров «катионного» полибутадиена, синтезированного в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{CF}_3\text{COOH}$

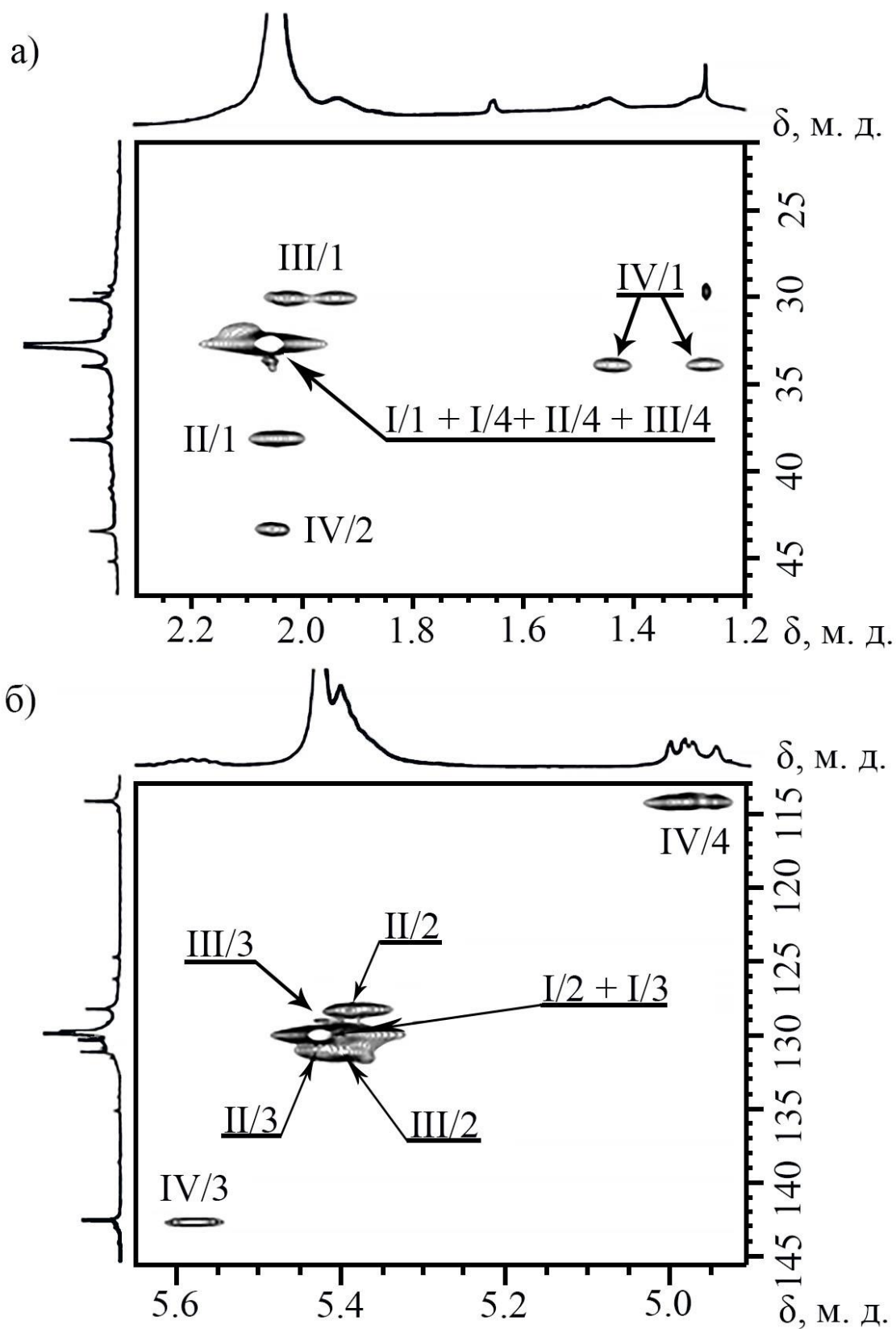


Рисунок 21 – Алифатическая (а) и олефиновая (б) области двумерного гетероядерного ^1H $\{^{13}\text{C}\}$ HSQC ЯМР-спектра «катионного» полибутадиена, синтезированного в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{CF}_3\text{COOH}$

Это позволяет заключить, что 1,4-цис-звенья полностью отсутствуют в структуре катионного полибутадиена, синтезированного в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{CF}_3\text{COOH}$.

Кроме того, в структуре «катионного» полибутадиена обнаружены сигналы атомов углерода 1,4-*транс*-звена, которое с одной стороны связано с алифатическим метиновым атомом углерода 1,2-звена, а с другой стороны – с другим 1,4-*транс*-звеном (структура II, рисунок 23):

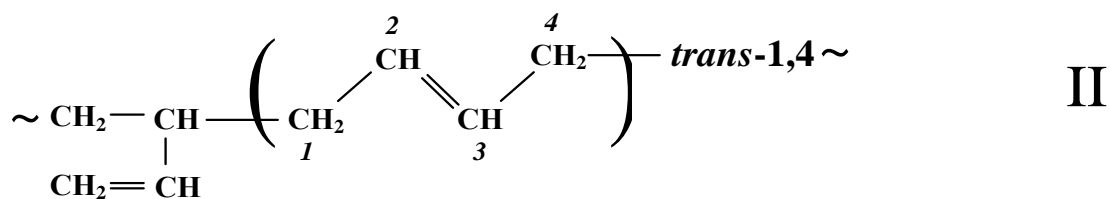


Рисунок 23 – Структура II

Сигнал с δ 38,0 м.д. принадлежит метиленовому атому углерода II/1, в то время как сигналы с δ 128,2 м.д. и 131,1 м.д. относятся к метиновым атомам углерода II/2 и II/3. Положение спектрального сигнала атома углерода II/4, соединенного с 1,4-*транс*-звеном (δ 32.6 м. д.) не отличается на спектре от положения сигналов атомов углерода I/1 и I/4 в структуре I.

В структуре полимерной цепи «катионного» полибутадиена были также обнаружены сигналы атомов углерода 1,4-*транс*-звена, которое с одной стороны связано с алифатическим метиленовым атомом углерода 1,2-звена, а с другой стороны – с другим 1,4-*транс*-звеном (структура III):

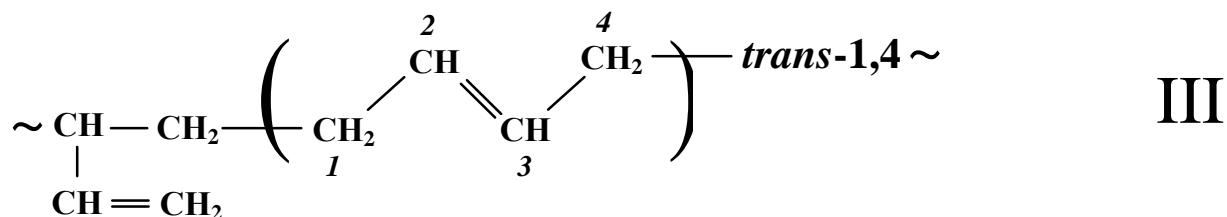


Рисунок 24 – Структура III

Сигналы с δ 30,0 м.д., 130,3 м.д., 129,6 м.д. и 32,6 м.д. относятся к атомам углерода III/1, III/2, III/3 и III/4 1,4-*транс*-звеньев структуры III. Следует отметить, что интенсивности сигналов атомов углерода II/1 и III/1 практически равны (рисунок 20а), что указывает на равные вероятности присоединения 1,2-звеньев к 1,4-*транс*-звеньям как через метиновый атом углерода (структура II), так и через метиленовый атом углерода (структура III).

Также в ЯМР-спектрах «катионного» полибутадиена обнаружены сигналы атомов углерода 1,2-звена, которое расположено между двумя 1,4-*транс*-звеньями (структура IV, рисунок 25):

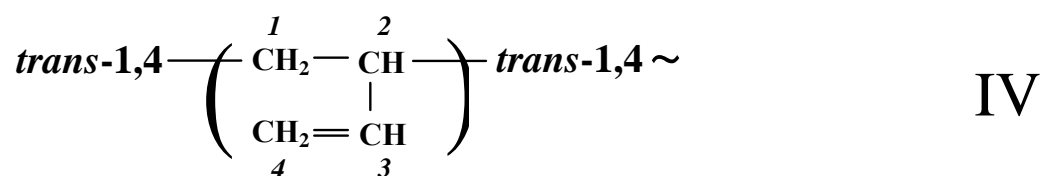


Рисунок 25 – Структура IV

Сигналы с δ 33,8, 43,3, 142,5 и 114,1 м.д. были отнесены к атомам углерода IV/1, IV/2, IV/3 и IV/4. Полученные результаты по идентификации строения и химическим сдвигам атомов углерода полимерной цепи «катионного» полибутадиена представлены в таблице 13.

Общее содержание 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев в основной полимерной цепи полибутадиена было рассчитано по методике, которая описана в экспериментальной части.

Таблица 13 – Химические сдвиги атомов углерода структурных звеньев основной полимерной цепи «катионного» полибутадиена

Структуры звеньев полибутадиена	Химические сдвиги атома углерода (м.д.)				
	1	2	3	4	
$\sim \text{trans-1,4} - \left(\begin{array}{c} \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \right) \text{trans-1,4} \sim$	I	32.6	129.8	129.8	32.6
$\sim \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2 = \text{CH}}{\text{CH}} - \left(\begin{array}{c} \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \right) \text{trans-1,4} \sim$	II	38.0	128.2	131.1	32.6
$\sim \underset{\text{CH} = \text{CH}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \left(\begin{array}{c} \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \right) \text{trans-1,4} \sim$	III	30.0	130.3	129.6	32.6
$\text{trans-1,4} - \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH} \end{array} \right) \text{trans-1,4} \sim$	IV	33.8	43.3	142.5	114.1

На основании расчета было установлено, что полимерная цепь «катионного» полибутадиена, синтезированного на каталитической системе $\text{TiCl}_4 - \text{CF}_3\text{COOH}$, состоит на 82 мол.% из 1,4-*транс*-звеньев и на 18 мол.% из 1,2-звеньев.

3.1.3 Строение начальных и концевых звеньев полимерной цепи «катионного» полибутадиена, синтезированного на каталитической системе $\text{TiCl}_4 - \text{CF}_3\text{COOH}$

Строение начальных и концевых звеньев в полибутадиене, синтезированном в присутствии $\text{TiCl}_4 - \text{CF}_3\text{COOH}$, установлено по результатам ЯМР экспериментов с использованием T_2 -фильтра [69].

Известно, что использование в ЯМР экспериментах T_2 -фильтра позволяет дифференцировать сигналы атомов углерода в различных по подвижности фрагментах макромолекулярной цепи за счет подавления сигналов быстро релаксирующих атомов углерода в структурах с относительно низкой подвижностью. Полимерная цепь «катионного» полибутадиена содержит значительное количество разветвленных и сетчатых

надмолекулярных структур, образующихся в результате протекания реакции передачи растущей цепи на двойную связь полимера. Логично предположить, что такие полимерные цепи характеризуются пониженной подвижностью, поэтому на ЯМР спектрах с T_2 -фильтром наблюдается подавление интенсивных сигналов быстро релаксирующих атомов углерода в звеньях основной полимерной цепи. Это позволяет значительно увеличить интенсивность слабых сигналов начальных и конечных звеньев полибутадиена, по сравнению с интенсивностью сигналов атомов углерода в структурных звеньях основной полимерной цепи.

На рисунке 26 представлены алифатические области ^{13}C ЯМР спектра полибутадиена (а) и ^{13}C ЯМР спектра полибутадиена, полученного с использованием T_2 -фильтра (б).

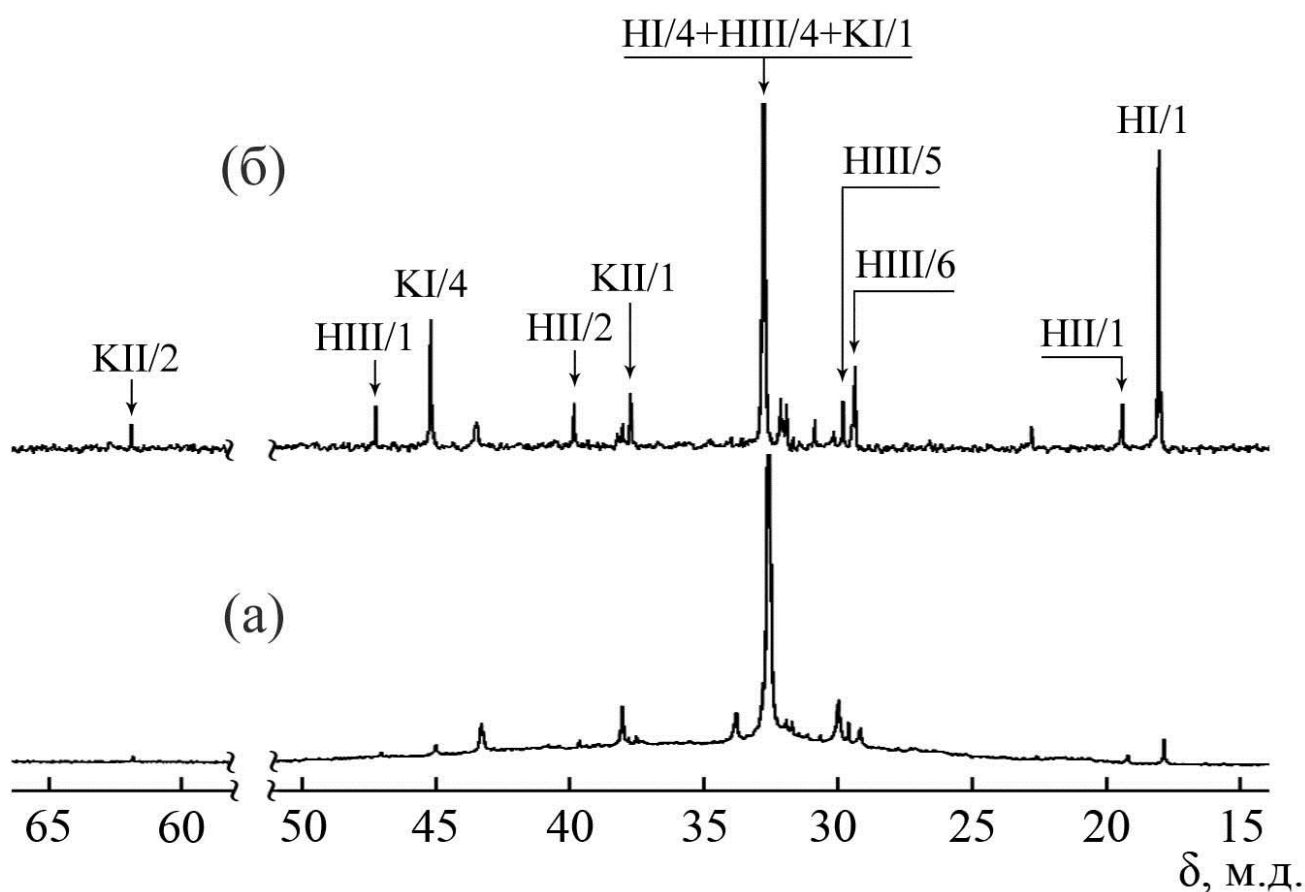


Рисунок 26 - Алифатические области ^{13}C ЯМР спектров полибутадиена, зарегистрированные без T_2 -фильтра (а) и с T_2 -фильтром (б)

Как видно из рисунка 26, применение T₂-фильтра приводит к увеличению интенсивности сигналов атомов углерода терминальных звеньев, что упрощает процесс идентификации строения начальных и концевых звеньев.

Действительно, на ¹³C ЯМР спектре с T₂-фильтром (рисунок 26б) значительно увеличилась интенсивность сигнала с δ 17.8 м.д, который принадлежит метильному атому углерода в начальном 1,4-*транс*-звене полимерной цепи полибутадиена (структура НИ, рисунок 27):

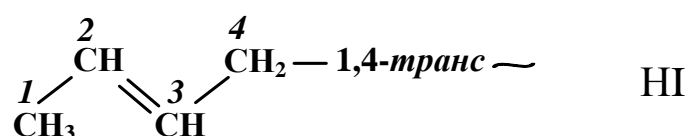


Рисунок 27 – Структура НИ

Метиленовому атому углерода НИ/4 в начальном звене с 1,4-*транс*-структурой принадлежит сигнал с δ 32.6 м.д., для которого также отмечается увеличение интенсивности (рисунок 26б).

Кроме того, на ¹³C ЯМР спектре с T₂-фильтром (рисунок 26б) существенно выросла интенсивность сигналов с δ 19.1 и 40.1 м.д., принадлежащих атомам углерода НИ/1 и НИ/2 в начальном звене с 1,2-структурой (структура НИИ, рисунок 28):

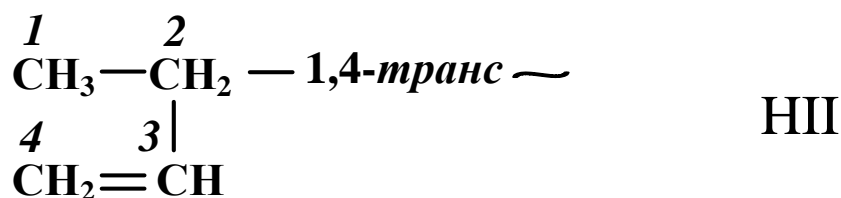


Рисунок 28 – Структура НИИ

На ^{13}C ЯМР спектре с T_2 -фильтром наблюдается заметное увеличение интенсивности сигналов с δ 29.2, 30.7 и 47.0 м.д., принадлежащих соответственно атомам углерода НШ/6, НШ/5 и НШ/1 в начальном *трет*-бутильном звене полибутадиена (структура НШ, рисунок 29):

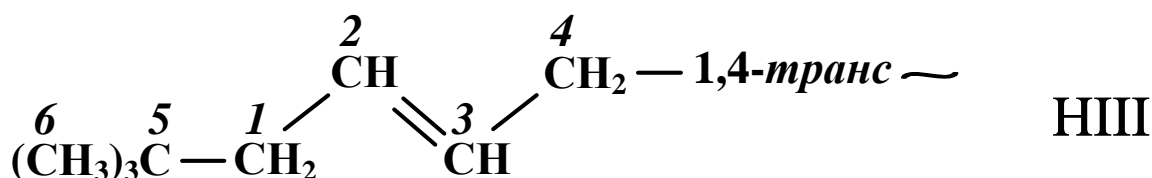


Рисунок 29 – Структура НШ

Начальные *трет*-бутильные группы образуются вследствие присутствия в исходном бутадиене примесей изобутилена.

Также заметно возросли интенсивности сигналов атомов углерода концевых хлорсодержащих звеньев (структуры КI и КII, рисунок 30):

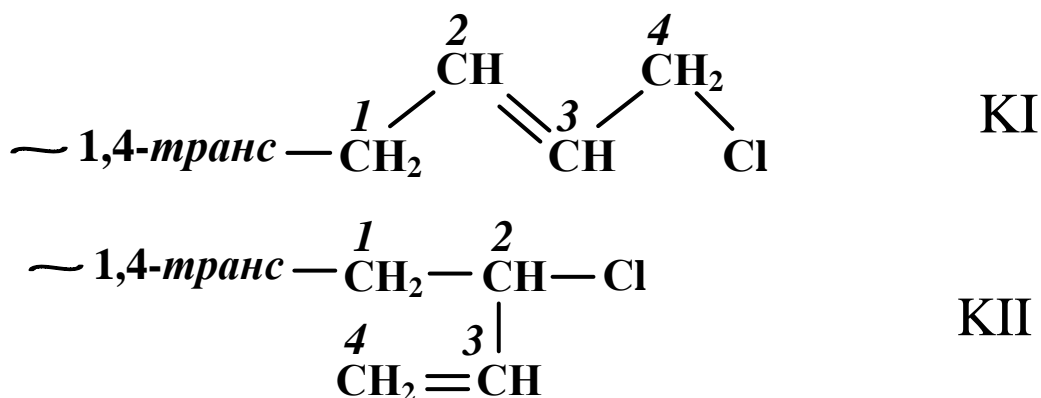


Рисунок 30 – Структуры КI и КII

Для концевого хлорсодержащего звена КI сигнал с δ 45.0 м.д. относится к метиленовому атому углерода КI/4, а сигнал метиленового атома углерода КI/1 входит в состав интенсивного сигнала с δ 32.6 м.д. Для концевого хлорсодержащего 1,2-звена (структура КII) на спектре с T_2 -фильтром

обнаруживаются сигналы с δ 37.5 и 61.9 м.д., которые принадлежат соответственно атомам углерода КII/1 и КII/2 (структура КII) (рисунок 26б).

Таким образом, доминирующей структурой полимерной цепи «катионного» полибутадиена, полученного в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{CF}_3\text{COOH}$, являются 1,4-*транс*-звенья с различными типами присоединения. Кроме того, в структуре полибутадиена были обнаружены начальные звенья полимерной цепи с 1,4-*транс*-, 1,2-структурой, а также *трет*-бутильные группы. Концевые хлорсодержащие звенья полимерной цепи полибутадиена имеют 1,4-*транс*- и 1,2-структуру.

3.2 Полимеризация бутадиена под действием каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{трет}$ -бутилхлорид

3.2.1 Закономерности процесса полимеризации бутадиена

Как показано в разделе 3.1 полимеризация бутадиена под действием каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{CF}_3\text{COOH}$ не обеспечивает получение «катионного» полибутадиена с высоким выходом полимера. В этой связи были изучены закономерности процесса полимеризации бутадиена под действием каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{трет}$ -бутилхлорид [50, 64, 65].

Установлено, что замена трифторуксусной кислоты в титановой каталитической системе на *трет*-бутилхлорид позволила существенно увеличить скорость процесса полимеризации бутадиена и конечный выход полимера (рисунок 31). Так, при температуре процесса полимеризации минус 78 °С и мольном соотношении *трет*-бутилхлорида к TiCl_4 в реакционной массе, равном 25, выход полибутадиена за 15 минут процесса составляет 52.2 мас.%, при соотношении указанных компонентов, равном 110 – 87.9 мас.%, а при соотношении 300 – 97.1 мас.% (рисунок 31). Для сравнения на рисунке 31 присутствует кинетическая кривая полимеризации бутадиена под действием TiCl_4 без добавок инициатора в систему, выход полибутадиена за 15 минут процесса не превышает 2.0 мас.%.

Таким образом, увеличение содержания *трет*-бутилхлорида в реакционной массе позволяет увеличить как скорость процесса полимеризации, так и добиться практически полной конверсии мономера за технологически удобное время.

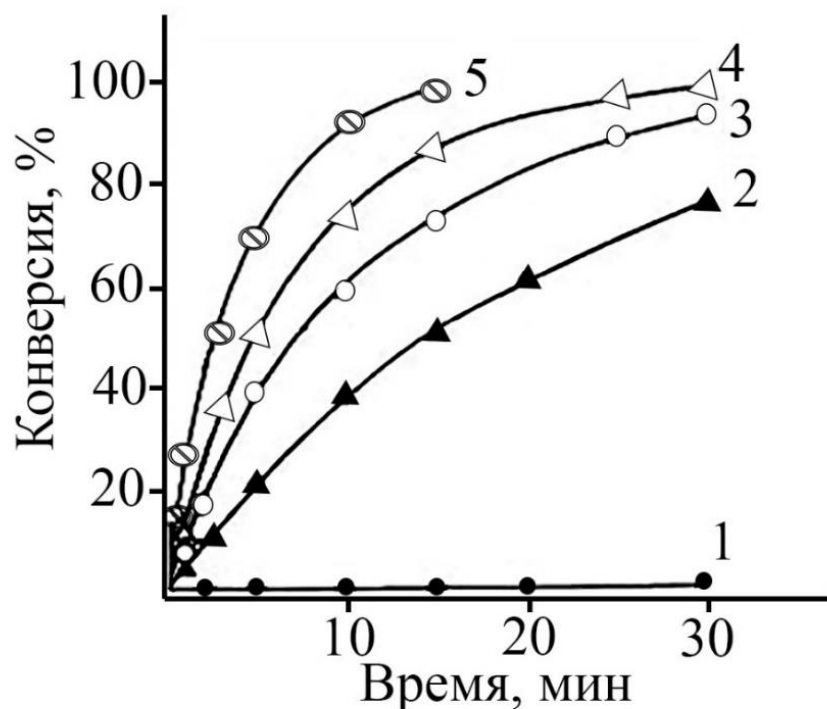


Рисунок 31 – Зависимость конверсии бутадиена от времени полимеризации под действием TiCl_4 (1) и $\text{TiCl}_4 - (\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ (2-5). Условия полимеризации: температура минус $78\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{C}_4\text{H}_6] = 4.0$ моль/л; $[\text{TiCl}_4] = 0.015$ моль/л, мольные соотношения $[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}] : [\text{TiCl}_4] = 0$ (1), 25 (2), 50 (3), 110 (4), 300 (5), хлористый метилен

Повышение температуры процесса до $20\text{ }^\circ\text{C}$ принципиально не изменяет характер конверсионных зависимостей процесса катионной полимеризации бутадиена, хотя скорость полимеризации несколько уменьшается (рисунок 32).

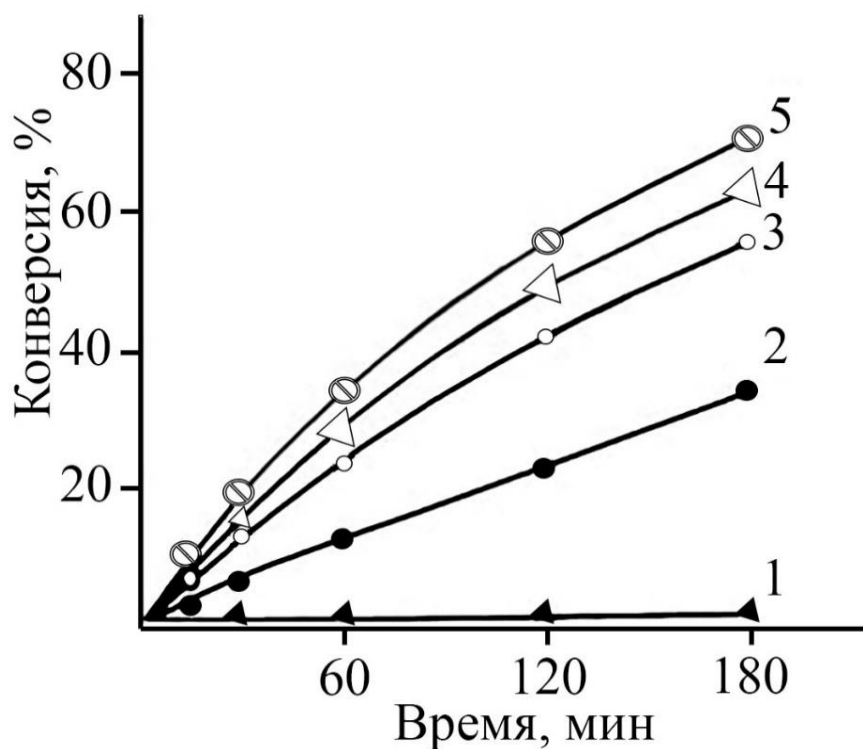


Рисунок 32 – Зависимость конверсии бутадиена от времени полимеризации под действием TiCl_4 (1) и $\text{TiCl}_4 - (\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ (2-5). Условия полимеризации: температура $20\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{C}_4\text{H}_6] = 4.0$ моль/л; $[\text{TiCl}_4] = 0.015$ моль/л, мольное соотношение $[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}] : [\text{TiCl}_4] = 0$ (1), 25 (2), 50 (3), 110 (4), 300 (5), хлористый метилен

Независимо от соотношения компонентов в каталитической системе и температуры процесса реакция полимеризации бутадиена под действием каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{трет-бутилхлорид}$ является реакцией первого порядка по мономеру, о чем свидетельствует прямолинейный характер зависимостей $\ln [M_0]/[M]$ от продолжительности полимеризации (рисунок 33 и рисунок 34) [67].

В таблицах 14 и 15 показаны зависимости конверсий бутадиена (К), содержания нерастворимой фракции (НФ), значений средних молекулярных масс и полидисперсности полибутадиена от температуры процесса полимеризации и мольного соотношения компонентов каталитической системы.

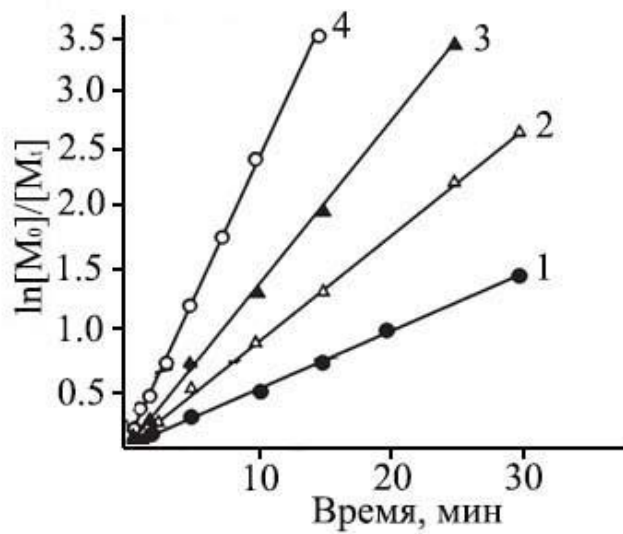


Рисунок 33 – Зависимость $\ln [M_0]/[M_t]$ от времени полимеризации бутадиена при мольном соотношении $[(CH_3)_3CCl] : [TiCl_4] = 25$ (1), 50 (2), 110 (3), 300 (4). $[M_0]$ - исходная, $[M_t]$ - текущая концентрация мономера. Условия полимеризации на рисунке 31

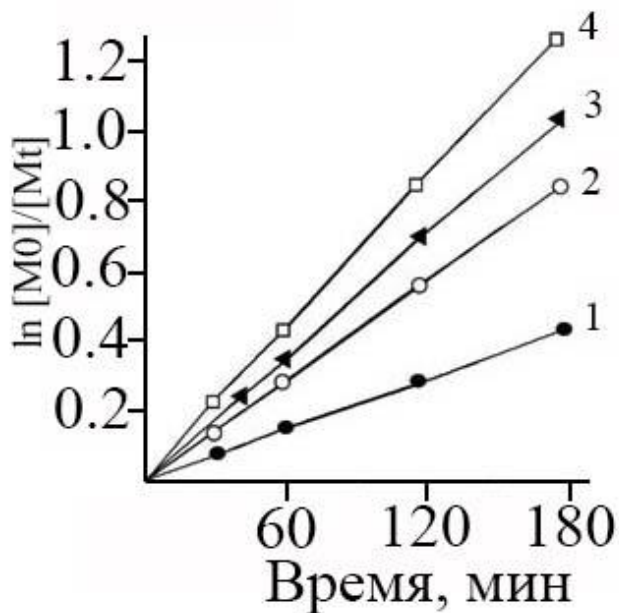


Рисунок 34 – Зависимость $\ln [M_0]/[M_t]$ от времени полимеризации бутадиена при мольном соотношении $[(CH_3)_3CCl] : [TiCl_4] = 25$ (1), 50 (2), 110 (3), 300 (4). $[M_0]$ - исходная, $[M_t]$ - текущая концентрация мономера. Условия полимеризации на рисунке 32

Таблица 14 - Зависимость конверсии бутадиена (К), содержания нерастворимой фракции (НФ) и молекулярных характеристик полибутадиена от температуры процесса (Т), мольного соотношения $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} : \text{TiCl}_4$ и продолжительности полимеризации (t). Условия полимеризации - на рисунке 31.

Т (°С)	ТБХ TiCl ₄	t (мин)	К (мас.%)	НФ (мас.%)	Молекулярные характеристики		
					M _n ·10 ⁻³ , (г/моль)	M _w ·10 ⁻³ , (г/моль)	M _w /M _n
- 78	25	2	12.0	0	4.0	14.3	3.6
		5	22.1	0	5.8	22.1	3.6
		15	52.2	0	6.5	138.8	21.4
		30	76.5	46.6	4.3	19.8	4.6
		60	95.7	55.8	2.4	9.5	4.0
	50	2	18.1	0	3.6	10.1	2.8
		5	39.5	0	4.3	16.0	3.7
		15	72.3	0	5.0	59.9	12.0
		30	93.0	0	5.4	87.9	16.3
		60	98.8	39.4	2.9	28.7	9.9
	110	2	21.6	0	2.8	8.8	3.1
		5	51.6	0	3.2	12.5	3.9
		15	87.9	0	3.5	16.3	4.6
		30	98.8	0	3.8	24.4	6.4
	300	1	27.4	0	1.9	5.0	2.6
		2	38.1	0	2.0	5.4	2.7
		3	51.0	0	2.1	8.7	4.1
		5	69.0	0	2.3	10.8	4.7
		15	97.1	0	2.4	11.0	4.6

В ходе изучения процесса полимеризации бутадиена под действием каталитической системы TiCl_4 – *трет*-бутилхлорид было установлено, что нерастворимая фракция в полибутадиене формируется только при температуре процесса минус 78°С и мольном соотношении $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ к TiCl_4 , равном 25 и 50 (таблица 14).

Таблица 15 - Зависимость конверсии бутадиена (К), содержания нерастворимой фракции (НФ) и молекулярных характеристик полибутадиена от температуры процесса (Т), мольного соотношения $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} : \text{TiCl}_4$ и продолжительности полимеризации (t). Условия полимеризации - на рисунке 32.

Т (°С)	ТБХ TiCl ₄	t (мин)	К (мас.%)	НФ (мас.%)	Молекулярные характеристики		
					$M_n \cdot 10^{-3}$, (г/моль)	$M_w \cdot 10^{-3}$, (г/моль)	M_w/M_n
+ 20	50	30	12.9	0	2.8	8.1	2.9
		60	23.7	0	2.8	12.6	4.5
		120	42.4	0	2.9	14.7	5.1
		720	95.4	0	3.0	20.8	6.9
	110	30	16.3	0	1.5	4.3	2.8
		60	29.5	0	1.6	4.7	2.9
		120	49.8	0	1.9	6.8	3.6
		720	99.0	0	2.1	8.4	4.0
	300	30	19.2	0	1.2	3.0	2.5
		60	34.3	0	1.2	3.2	2.7
		120	56.0	0	1.3	3.3	2.5
		360	99.8	0	1.4	3.4	2.4
		720	99.9	0	1.7	3.5	2.1

При более высоком содержании *трет*-бутилхлорида в системе формирование нерастворимой фракции в полимере не наблюдается во всем интервале конверсий мономера. Кроме того, при температуре процесса +20 °С нерастворимая фракция в составе полибутадиена не формируется во всем исследованном интервале конверсий мономера и соотношений компонентов каталитической системы (таблица 15).

Независимо от соотношения компонентов в каталитической системе с ростом конверсии бутадиена значения среднечисленной молекулярной массы синтезированных образцов несколько увеличиваются, в то время как значения среднемассовой молекулярной массы и полидисперсность увеличиваются в значительно большей степени (таблицы 14, 15). Рост значений среднемассовой молекулярной массы (M_w) и полидисперсности (M_w/M_n) объясняется формированием в составе полибутадиена высокомолекулярной фракции. С ростом конверсии бутадиена доля

высокомолекулярной фракции увеличивается (рисунок 35, хроматограммы 1-3).

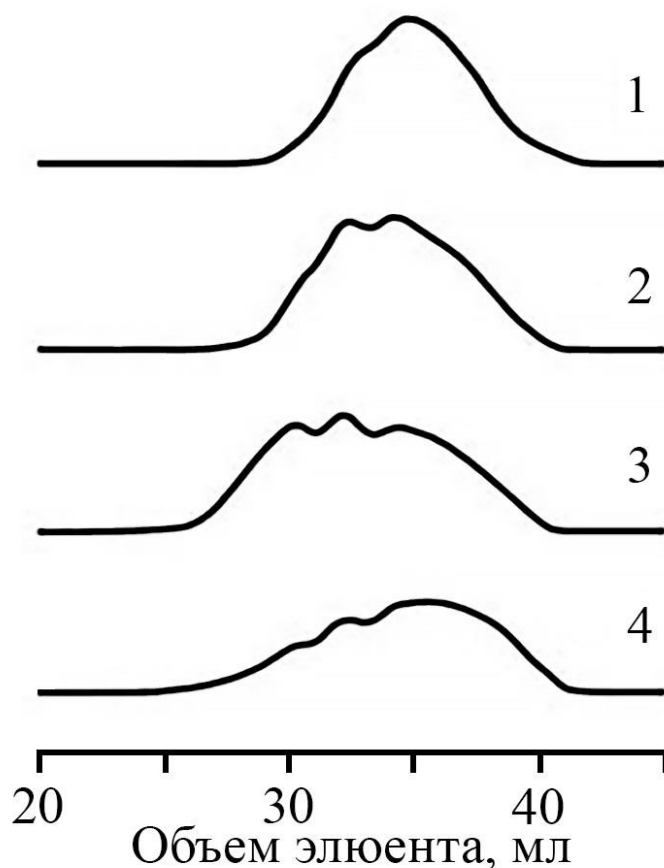


Рисунок 35 – Хроматограммы полибутадиенов, синтезированных при конверсиях мономера 18.1 (1), 39.5 (2), 72.3 (3) и 98.8 (4) мас. %. Условия полимеризации: температура минус 78 °С; $[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]/[\text{TiCl}_4] = 50.0$

Значения молекулярных масс и полидисперсности значительно уменьшаются с момента формирования в полибутадиене нерастворимой фракции, которая образуется в ходе процесса сшивки макромолекул с наиболее высокими значениями средних молекулярных масс (рисунок 35 хроматограмма 4).

Установлено, что варьирование мольного соотношения $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ к TiCl_4 позволяет регулировать значения средних молекулярных характеристик «катионного» полибутадиена. Например, при температуре процесса минус

78 °С и соотношении компонентов каталитической системы, равном 50, за 30 минут реакции синтезированный полибутадиен характеризуется среднечисленной молекулярной массой, равной 5400 г/моль, и среднемассовой – 87900 г/моль. При увеличении соотношения компонентов каталитической системы до 110 за такую же продолжительность процесса полученный полимер имеет среднечисленную молекулярную массу, равную 3800 г/моль, и среднемассовую – 24400 г/моль. При температуре процесса катионной полимеризации бутадиена 20 °С и соотношении компонентов каталитической системы, равном 110, за 120 минут реакции синтезированный полибутадиен характеризуется среднечисленной молекулярной массой, равной 1900 г/моль, и среднемассовой – 6800 г/моль. При увеличении соотношения компонентов каталитической системы до 300 за такую же продолжительность процесса полибутадиен имеет среднечисленную молекулярную массу, равную 1300 г/моль, и среднемассовую – 3300 г/моль. Следует отметить, что значения средних молекулярных масс полибутадиена, синтезированных при 20 °С, значительно ниже, чем молекулярные массы полимера, полученного при температуре минус 78 °С (таблицы 14 и 15).

Таким образом, катионная полимеризация бутадиена под действием каталитической системы TiCl_4 – *трет*-бутилхлорид позволяет синтезировать полностью растворимый полибутадиен с высокой скоростью и количественными выходами полимера. Регулирование молекулярных параметров полимера осуществляется путем варьирования соотношения компонентов в каталитической системе, а также температурой процесса катионной полимеризации.

3.2.2 Строение полимерной цепи полибутадиена, синтезированного в присутствии каталитической системы TiCl_4 – *трет*-бутилхлорид

Строение макромолекулярной цепи полибутадиена, полученного на каталитической системе TiCl_4 – $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, изучалось на основе анализа ^{13}C ЯМР-спектров (рисунок 36).

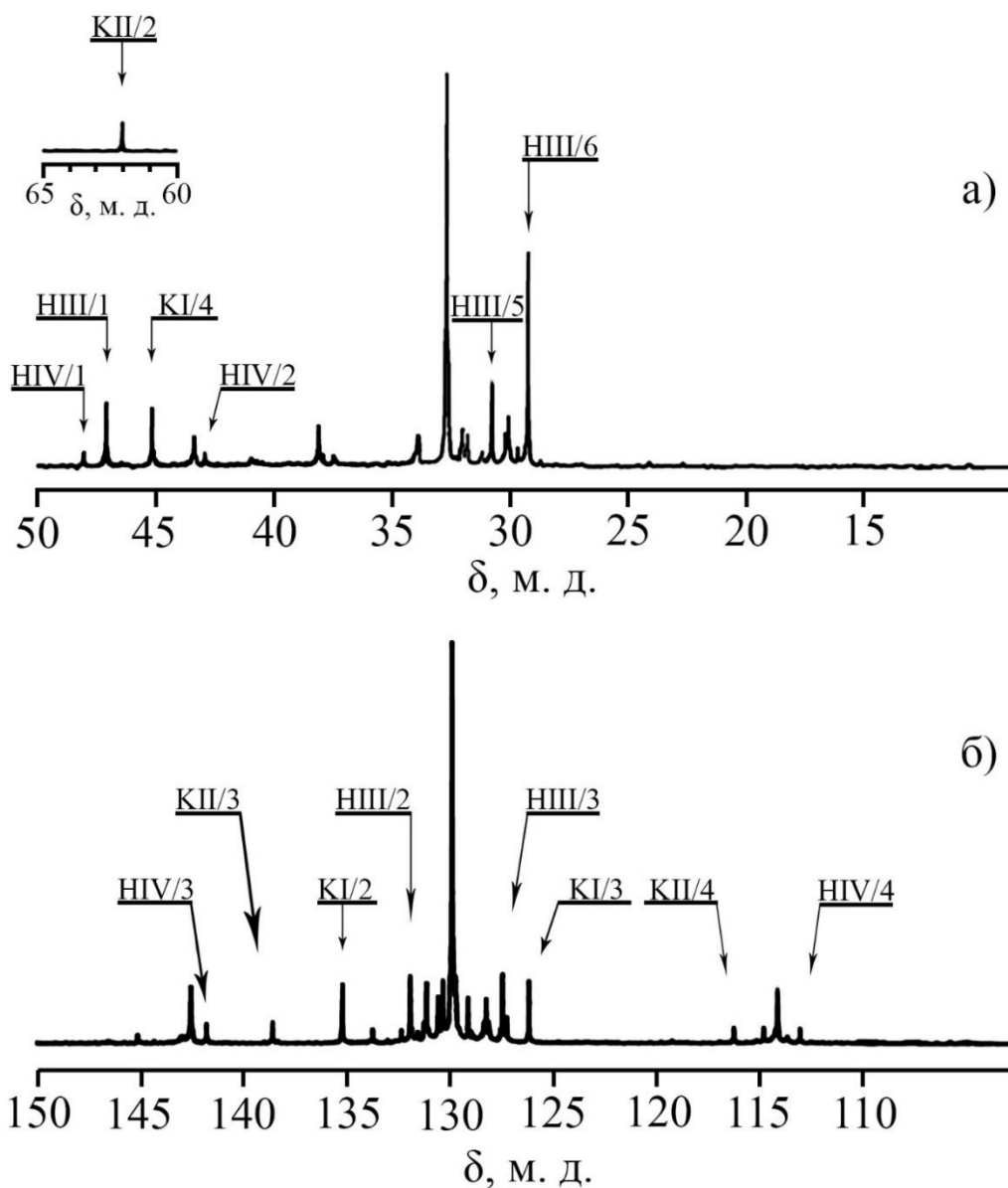


Рисунок 36 - Алифатическая (а) и олефиновая (б) области ^{13}C ЯМР спектра катионного полибутадиена. Условия синтеза полимера: минус 78 °С; $[\text{C}_5\text{H}_8] = 4.0$ моль/л; $[\text{TiCl}_4] = 0.015$ моль/л; $[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]/[\text{TiCl}_4] = 300$; продолжительность полимеризации 0.5 мин; конверсия бутадиена 16.8 мас.%.

Установлено [50, 64, 65], что основной структурой полимерной цепи полибутадиена, синтезированного в присутствии каталитической системы TiCl_4 -*трет*-бутилхлорид, является 1,4-*транс*-звено, расположенное в триаде 1,4-*транс*-звеньев (структура I, рисунок 37):

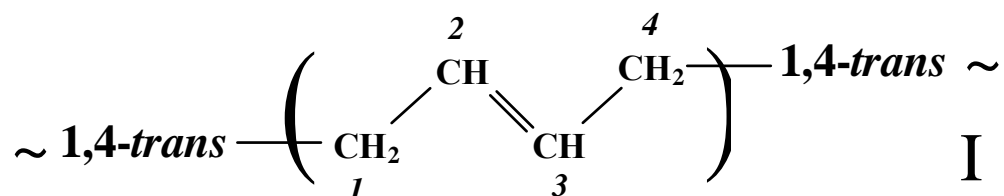


Рисунок 37 – Структура I

Атомам углерода 1,4-*транс*-звена принадлежат следующие сигналы (δ): I/1 – 32.6 м.д., I/2 – 129.8 м.д., I/3 – 129.8 м.д., I/4 – 32.6 м.д. (рисунок 36).

В структуре полибутадиена также обнаружены сигналы атомов углерода 1,4-*транс*-звена, который связан с алифатическим метиновым атомом углерода 1,2-звена и 1,4-*транс*-структурой (структура II, рисунок 38):

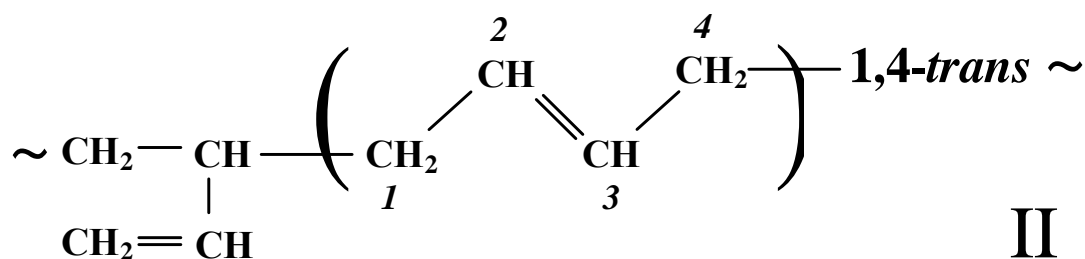


Рисунок 38 – Структура II

Атомам углерода 1,4-*транс*-звена принадлежат следующие сигналы (δ): II/1 – 38.0 м.д., II/2 – 128.2 м.д., II/3 – 131.1 м.д., II/4 – 32.6 м.д.

В структуре полибутадиена также найдены сигналы атомов углерода 1,4-*транс*-звена, связанного с алифатическим метиленовым атомом углерода 1,2-звена и 1,4-*транс*-звеном. Атомам углерода 1,4-*транс*-звена принадлежат следующие сигналы (δ): III/1 – 30.0 м.д., III/2 – 130.3 м.д., III/3 – 129.6 м.д., III/4 – 32.6 м.д. (структура III, рисунок 39):

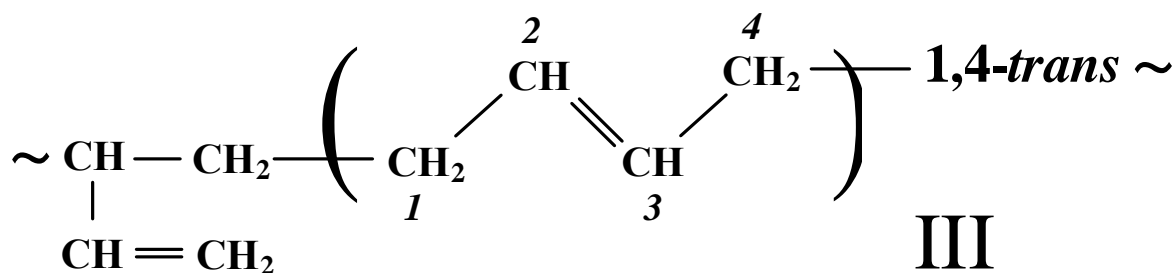


Рисунок 39 – Структура III

Кроме того, на спектрах полибутадиена обнаружены сигналы атомов углерода в 1,2-звене, расположенном между 1,4-*транс*-звеньями (структура IV, рисунок 40):

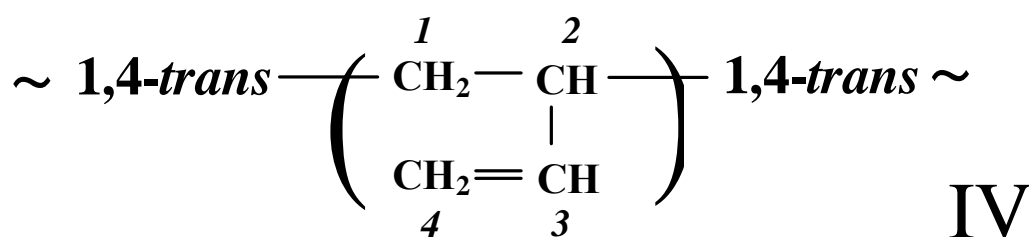


Рисунок 40 – Структура IV

Атомам углерода 1,2-звена принадлежат следующие сигналы (δ): IV/1 – 33.8 м.д., IV/2 – 43.3 м.д., IV/3 – 142.5 м.д., IV/4 – 114.1 м.д.

Согласно расчетам содержание 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев в полимерной цепи полибутадиена, синтезированного в присутствии каталитической системы TiCl_4 -*трет*-бутилхлорид, составляет 81 и 19 мол.%, соответственно. Таким образом, микроструктура полимерной цепи полибутадиена, полученного под действием каталитической системы $\text{TiCl}_4 - (\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, практически не отличается от микроструктуры полибутадиена, синтезированного на каталитической системе TiCl_4 - CF_3COOH (раздел 3.1.2).

На следующем этапе работы было изучено строение начальных и концевых звеньев в полибутадиене. При анализе ^{13}C ЯМР-спектра

полибутадиена (рисунок 36), полученного в присутствии каталитической системы $TiCl_4$ – *трет*-бутилхлорида, обнаружены сигналы атомов углерода *трет*-бутильных групп, которые связаны как с 1,4-*транс*- (структура НШ, рисунок 41):

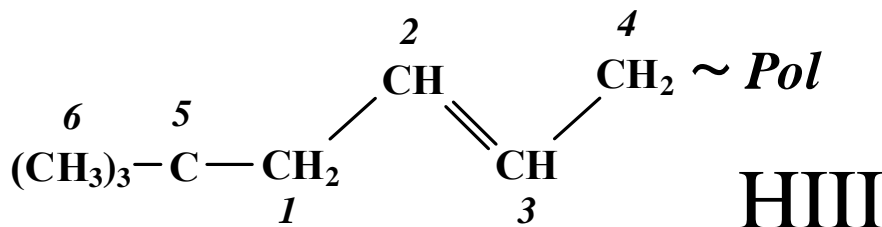


Рисунок 41 – Структура НШ

так и с 1,2-звеном полимерной цепи полибутадиена (структура НIV, рисунок 42):

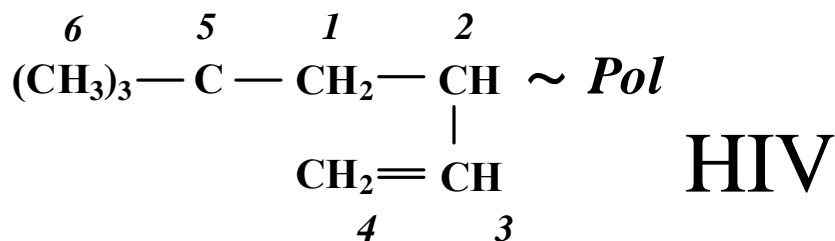


Рисунок 42 – Структура НIV

Как видно из рисунка 43, на ^{13}C ЯМР-спектрах полибутадиена, записанных в режиме DEPT-135°, исчезают сигналы с δ 30.7 и 31.1 м.д., что свидетельствует о том, что эти сигналы соответствуют четвертичным атомам углерода (НШ/5 и НIV/5) в начальных *трет*-бутильных группах, связанных с 1,4-*транс*- и 1,2-звеньями, соответственно (рисунок 43).

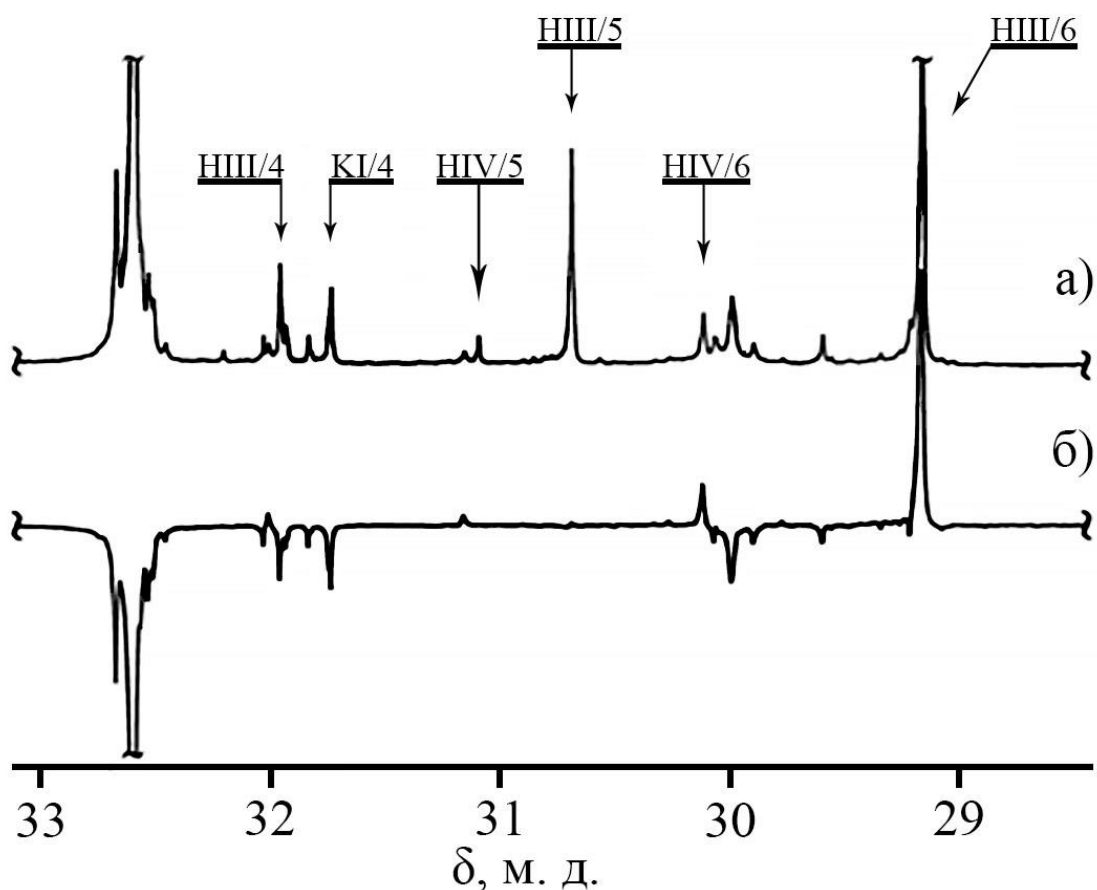


Рисунок 43 – Фрагменты алифатической области ^{13}C ЯМР-спектра (а) и ^{13}C ЯМР-спектра в режиме DEPT-135° (б) синтезированного «катионного» полибутадиена.

Расчетные и экспериментально обнаруженные на ^{13}C ЯМР-спектре химические сдвиги сигналов атомов углерода в начальных звеньях HIII и HIV представлены в таблице 16.

Из данных таблицы 16 видно, что расчетные сигналы атомов углерода в начальных *трет*-бутильных звеньях со структурой HIII и HIV хорошо совпадают с сигналами, найденными на ^{13}C ЯМР-спектрах синтезированного «катионного» полибутадиена (рисунок 36).

Таблица 16 – Расчетные и экспериментальные химические сдвиги (δ) атомов углерода в начальных звеньях НIII и НIV полибутадиена, синтезированного под действием каталитической системы $TiCl_4$ – *трет*-бутилхлорид.

Структура начального звена	Наименование сигнала в структуре	Химический сдвиг (δ), м.д.	
		Расчет*	Эксперимент
НIII	НIII/1	46.5	47.0
	НIII/2	127.5	127.4
	НIII/3	132.4	131.9
	НIII/4	29.8	32.0
	НIII/5	31.2	30.7
	НIII/6	30.0	29.2
НIV	НIV/1	47.7	48.0
	НIV/2	43.9	43.8
	НIV/3	141.3	141.8
	НIV/4	112.8	112.9
	НIV/5	31.4	31.1
	НIV/6	30.2	30.1

* Расчет химических сдвигов сигналов атомов углерода проведен по программе «Advanced Chemistry Development Software»

Кроме того, при анализе ^{13}C ЯМР-спектра полибутадиена, синтезированного в присутствии каталитической системы $TiCl_4$ – *трет*-бутилхлорид, обнаружены сигналы концевых хлорсодержащих звеньев двух типов: 1,4-*транс*-хлор (структура KI, рисунок 44)

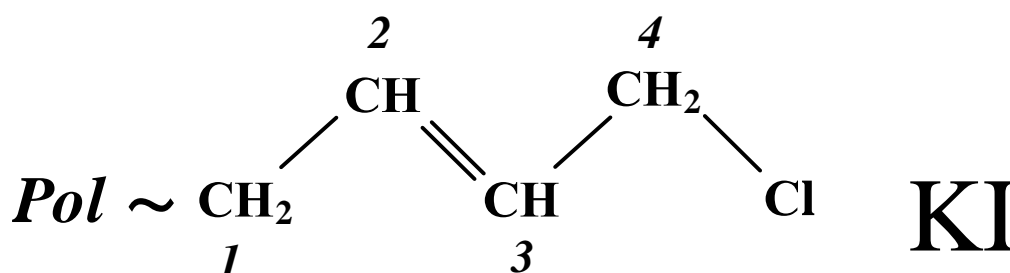


Рисунок 44 – Структура KI

и 1,2-хлор (структура КII, рисунок 45):

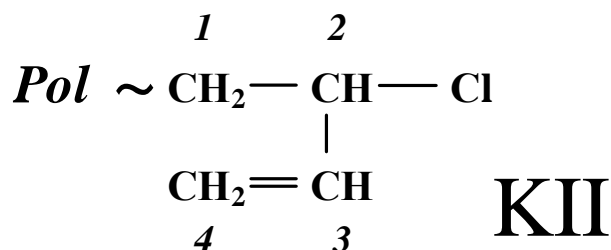


Рисунок 45 – Структура КII

Как видно из данных таблицы 17, расчетные значения химических сдвигов хорошо совпадают с экспериментально найденными сигналами атомов углерода концевых хлорсодержащих звеньев на ^{13}C ЯМР-спектрах (рисунок 36).

Таблица 17 – Расчетные и экспериментальные химические сдвиги (δ) атомов углерода в концевых хлорсодержащих звеньях KI и KII полибутадиена, синтезированного под действием каталитической системы TiCl_4 – трет-бутилхлорид

Структура концевого звена	Наименование сигнала	Химический сдвиг (δ), м.д.	
		Расчет	Эксперимент
KI	KI/1	30.5	32.6
	KI/2	134.7	135.1
	KI/3	126.1	126.1
	KI/4	45.0	45.0
KII	KII/1	37.1	37.5
	KII/2	59.5	61.9
	KII/3	137.5	138.5
	KII/4	116.0	116.1

Используя значения интенсивностей соответствующих сигналов на ^{13}C ЯМР-спектре, было рассчитано содержание терминальных звеньев в макромолекулах полибутадиена, полученных при различных конверсиях мономера (таблица 18).

Таблица 18 – Содержание начальных *трет*-бутильных (НIII и НIV) и концевых хлорсодержащих (КI и КII) звеньев в цепи полибутадиена в зависимости от продолжительности процесса полимеризации. Условия полимеризации: минус 78 °С; [C₅H₈] = 4.0 моль/л; [TiCl₄] = 0.015 моль/л; [(CH₃)₃CCl]/[TiCl₄] = 300

Время, мин	Конверсия, мас.%	Содержание начальных звеньев (мол. % на полимер)		Содержание концевых звеньев (мол. % на полимер)	
		НIII	НIV	КI	КII
0.5	16.8	10.0	1.5	8.3	1.5
1.0	27.4	10.1	1.6	8.9	1.6
3.0	51.0	13.1	1.6	10.8	1.7
5.0	69.0	13.8	1.7	12.6	1.9
15.0	97.1	14.3	1.8	12.7	2.0

Из представленных в таблице 18 результатов видно, что с ростом конверсии бутадиена в макромолекулах увеличивается содержание начальных *трет*-бутильных и концевых хлорсодержащих звеньев. Так, на начальном этапе полимеризации суммарное содержание начальных *трет*-бутильных звеньев составляет всего 11.5 мол.%, а при достижении практически полной степени превращения мономера макромолекулы полибутадиена содержат 16.1 мол.% *трет*-бутильных звеньев. Такая же закономерность наблюдается и для концевых хлорсодержащих звеньев: с ростом конверсии мономера их суммарное содержание увеличивается с 9.8 до 14.7 мол.% (таблица 18).

В таблице 19 представлены зависимости ненасыщенности и функциональности макромолекул полибутадиена от конверсии мономера.

Таблица 19 – Зависимость ненасыщенности и функциональности (F) по начальным (НШ + НIV) и конечным (КI + КII) звеньям от продолжительности процесса катионной полимеризации и конверсии бутадиена

Время, мин	Конверсия, %	Ненасыщенность, %	F (НШ + НIV)	F (КI + КII)
0.5	16.8	90	3.6	2.7
1.0	27.4	88	3.7	3.0
3.0	51.0	85	4.9	3.6
5.0	69.0	81	5.8	4.6
15.0	97.1	75	6.1	4.7

По результатам таблицы 19 можно сделать вывод о том, что с ростом конверсии бутадиена ненасыщенность полибутадиена уменьшается, а функциональность полимера по начальным и конечным звеньям возрастает.

Учитывая пониженную ненасыщенность синтезированного полимера, а также высокую функциональность макромолекул по начальным и конечным звеньям, можно сделать вывод о том, что в ходе процесса полимеризации бутадиена под действием каталитической системы $TiCl_4$ – *трет*-бутилхлорид протекает реакция передачи растущей цепи на двойную связь полибутадиена. В результате этого процесса формируются разветвленные макромолекулы, которые содержат сразу несколько начальных *трет*-бутильных и конечных хлорсодержащих звеньев.

3.2.3 Предполагаемый механизм процесса катионной полимеризации бутадиена под действием каталитической системы $TiCl_4 - (CH_3)_3CCl$

На рисунке 46 представлен предполагаемый механизм стадий инициирования и роста полимерной цепи при катионной полимеризации бутадиена.

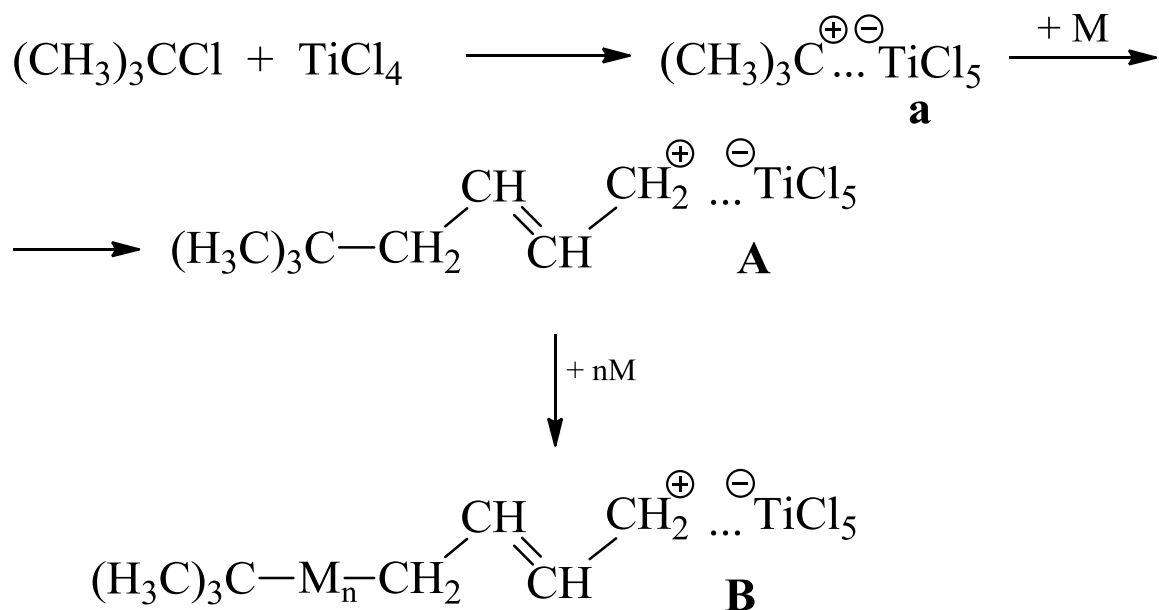


Рисунок 46 - Механизм реакции иницирования и роста полимерной цепи. М – молекула бутадиена

В ходе реакции *трет*-бутилхлорида с тетрахлоридом титана (TiCl_4) образуется ионная пара (а). При взаимодействии ионной пары (а) с первой молекулой бутадиена формируется активный катионной полимеризации (А). Рост цепи осуществляется путем последовательного присоединения молекул мономера к активному центру полимеризации.

В разделе 3.2.2 отмечено, что в структуре полибутадиена присутствуют два типа хлорсодержащих концевых групп (КI и КII). Предполагается, что образование этих структур протекает в результате реакции передачи растущей цепи на *трет*-бутилхлорид. Схема реакции приведена на рисунке 47.

Важно отметить, что в результате реакции передачи цепи на *трет*-бутилхлорид происходит регенерация ионной пары (а) и активного центра полимеризации. По-видимому, сохранение постоянной концентрации активных центров полимеризации и обеспечивает протекание реакции до глубоких конверсий бутадиена.

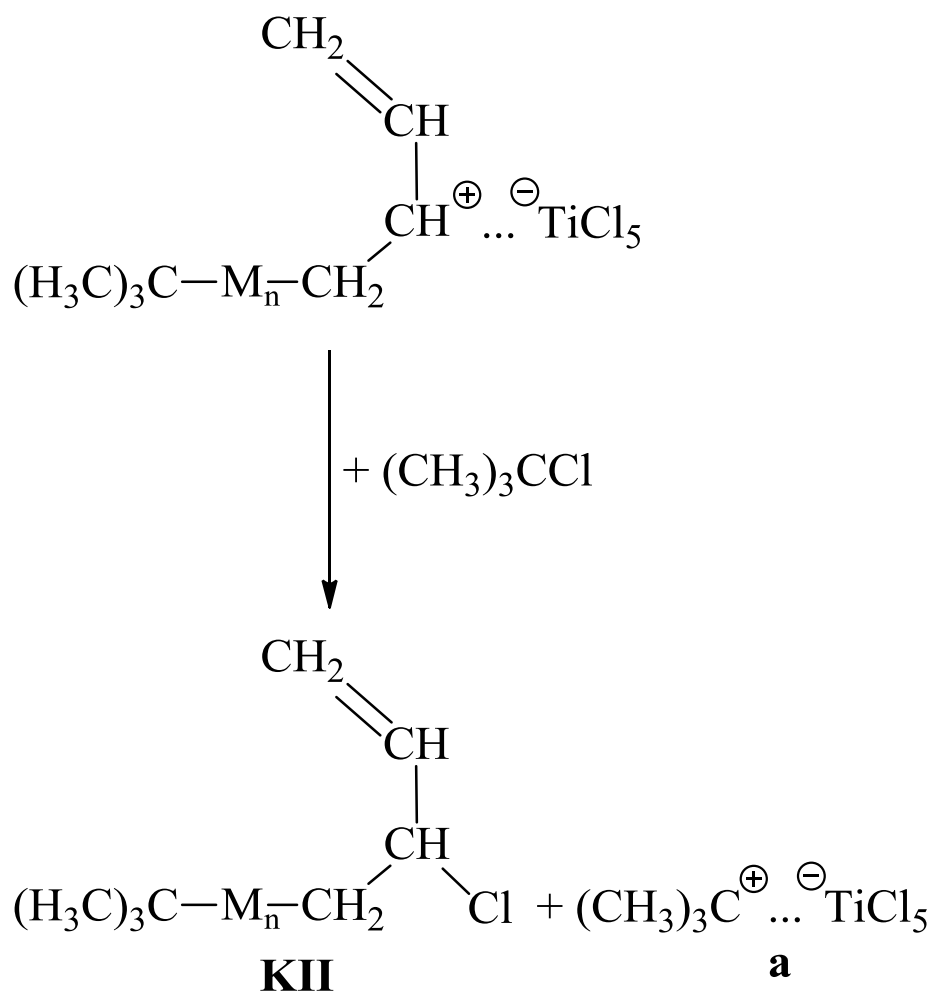
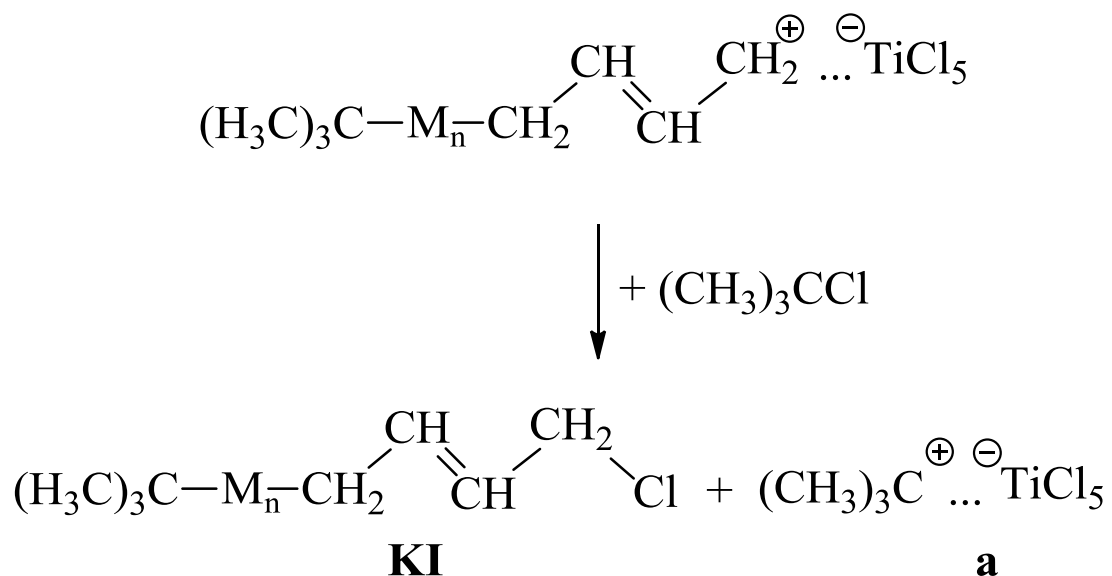


Рисунок 47 - Предполагаемый механизм передачи растущей цепи на *tert*-бутилхлорид

Как показано в разделе 3.2.2 в ходе реакции передачи растущей цепи на полимер образуются разветвленные структуры (таблица 19). Предполагаемый механизм такой реакции показан на рисунке 48.

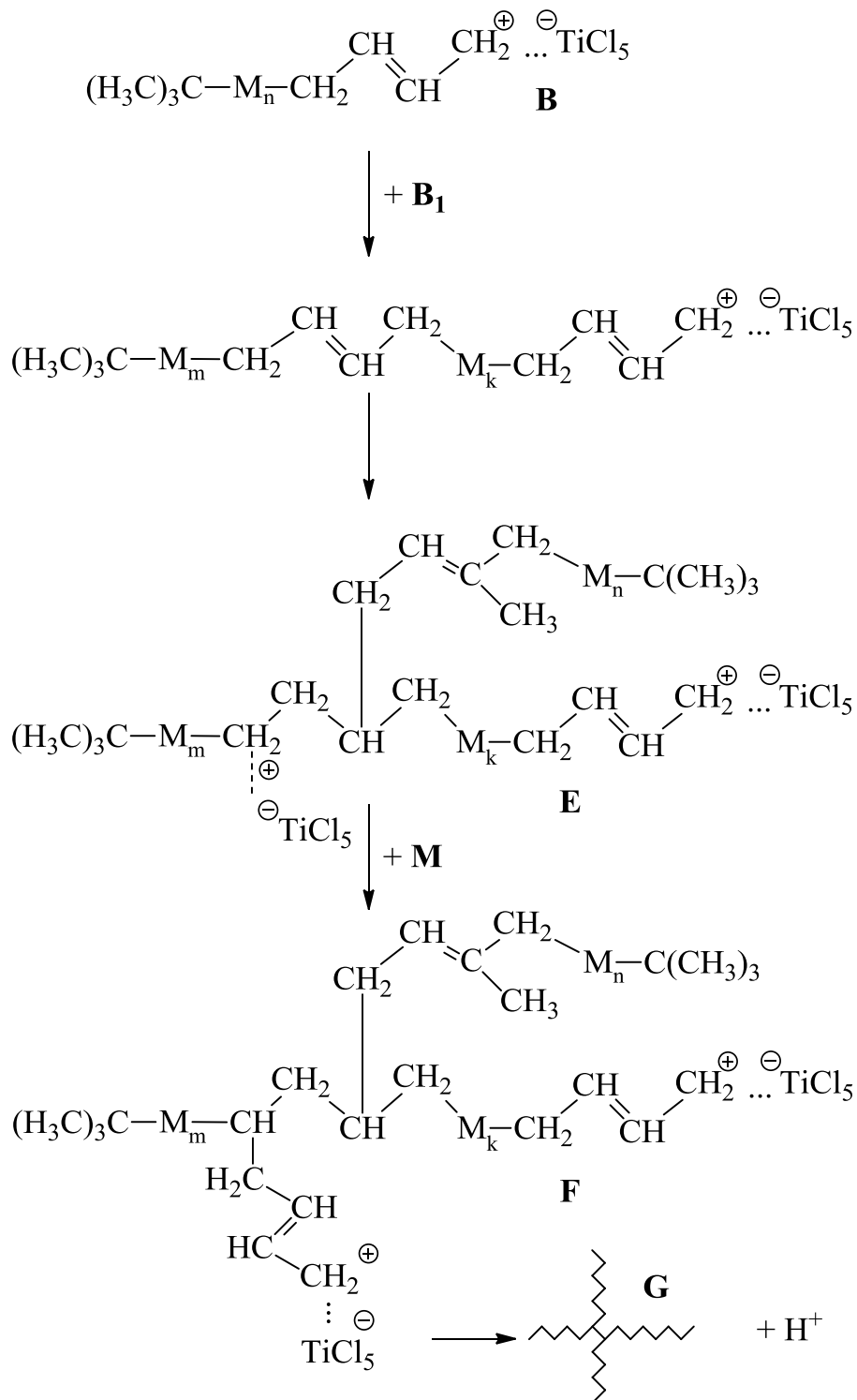


Рисунок 48 – Предполагаемый механизм передачи растущей цепи на полимер

Взаимодействие растущей цепи **B** с двойной связью макромолекулы **B₁** приводит к образованию макрокатиона **E**. При последующем взаимодействии макрокатиона **E** с мономером формируются разветвленные макромолекулы **F** и **G**.

3.3 Разработка принципиальной технологической схемы производства «катионного» полибутадиена

3.3.1 Технологические решения, принятые в основу при разработке принципиальной технологической схемы производства полибутадиена

На основании полученных результатов по изучению закономерностей процесса катионной полимеризации бутадиена под действием титановых каталитических систем (разделы 3.1 и 3.2) можно сделать вывод, что наиболее оптимальной для синтеза низкомолекулярного полибутадиена является каталитическая система TiCl_4 – *трет*-бутилхлорид. Эта система обеспечивает высокую степень превращения мономера и получение полностью растворимого низкомолекулярного полимера бутадиена во всем интервале конверсий бутадиена. При разработке технологической схемы процесса получения «катионного» полибутадиена были приняты следующие технологические решения:

- катионная полимеризация бутадиена проводится в среде *трет*-бутилхлорида в присутствии каталитической системы TiCl_4 – *трет*-бутилхлорид.
- начальная концентрация бутадиена в исходной шихте находится на уровне 28 – 29 мас.% (4.0 моль/л).
- дозировка тетрахлорида титана составляет 1 мас.% в расчете на бутадиен.
- концентрация раствора TiCl_4 в *трет*-бутилхлориде составляет 25 мас.%.

- общее время катионной полимеризации бутадиена составляет 6 часов, что обеспечивает полную конверсию бутадиена (таблица 15).
- температура катионной полимеризации бутадиена находится на уровне 20 ± 5 °С.
- массовое соотношение $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ к TiCl_4 при проведении процесса полимеризации бутадиена поддерживается на уровне 250-260 к 1.
- в качестве дезактиватора процесса катионной полимеризации бутадиена используется циклогексанол. Массовое соотношение циклогексанола к TiCl_4 равно 5:1.
- в качестве стабилизатора готового полибутадиена используется Ирганокс 1010 в дозировке 0.1 мас.% на полимер.
- дегазация реакционной массы проводится в две стадии: на первой стадии при атмосферном давлении отгоняется *трет*-бутилхлорид, на второй стадии в процессе вакуумной сушки происходит отгонка из полибутадиена непрореагировавшего циклогексанола и следов *трет*-бутилхлорида.

3.3.2 Описание принципиальной технологической схемы производства «катионного» полибутадиена

На рисунке 49 представлена принципиальная технологическая схема производства низкомолекулярного полибутадиена методом катионной полимеризации. На схеме представлены следующие аппараты: 1 – емкость хранения бутадиена; 2 – емкость хранения *трет*-бутилхлорида; 3 – емкость хранения тетраоксида титана; 4 – аппарат с мешалкой для приготовления шихты (смеси бутадиена с *трет*-бутилхлоридом); 4а – промежуточная емкость для дозирования шихты на узел полимеризации; 5 – аппарат с мешалкой для приготовления раствора катализатора (TiCl_4 в *трет*-бутилхлориде); 5а – расходная емкость дозирования раствора катализатора на узел полимеризации; 6 – емкость для хранения «возвратного» *трет*-бутилхлорида; 6а – теплообменник для конденсации *трет*-бутилхлорида;

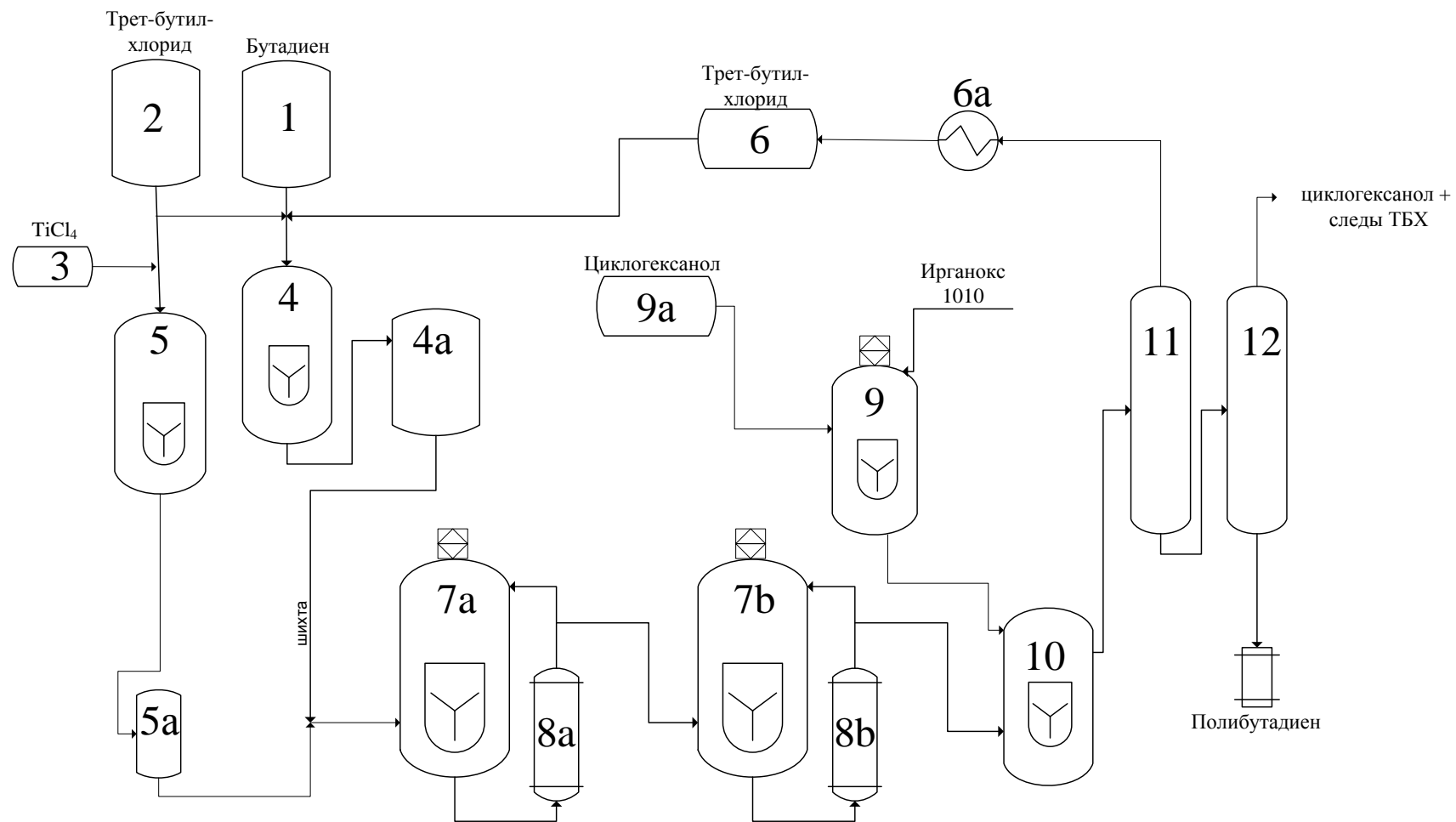


Рисунок 49 – Принципиальная технологическая схема производства «катионного» полибутадиена

7а и 7б – реактора полимеризации; 8а и 8б – теплообменники циркуляционного контура; 9 – аппарат с мешалкой для приготовления раствора стабилизатора в циклогексаноле; 9а – емкость для хранения циклогексанола; 10 – аппарат с мешалкой для дезактивации катализатора и стабилизации раствора полибутадиена; 11 – дегазатор первой ступени; 12 – дегазатор второй ступени; 13 – узел упаковки жидкого полимера в бочки или барабаны.

Исходная шихта для полимеризации готовится в аппарате с мешалкой 4. Бутадиен из емкости хранения 1 поступает в аппарат 4, где смешивается с необходимым количеством *трет*-бутилхлорида, который поступает из емкости возвратного растворителя 6, а также частично *трет*-бутилхлорид может поступать из емкости хранения трет-бутилхлорида 2. Приготовленная шихта из аппарата 4 поступает в емкость готовой шихты 4а, откуда насосом дозируется на узел полимеризации в реактор 7а. Раствор катализатора для катионной полимеризации бутадиена готовится в аппарате с мешалкой 5, куда из емкости 2 подается расчётное количество *трет*-бутилхлорида, а из емкости 3 необходимое количество тетрахлорида титана. Готовый раствор катализатора подается в расходную емкость катализатора 5а, откуда дозируется на узел полимеризации в реактор 7а.

Процесс катионной полимеризации бутадиена протекает в последовательно соединенных реакторах полимеризации 7а и 7б, которые снабжены мешалками, рубашками для съема тепла процесса и дополнительными циркуляционными контурами, состоящими из насосов и теплообменников. Скорость циркуляции потока по контуру реактора должна составлять не менее 10 объемов реакционной массы в реакторе 7а за 1 час. Время пребывания реакционной массы в реакторе 7а составляет 3 часа. Затем реакционная масса из аппарата 7а поступает в реактор 7б, где за 3 часа процесса достигается полная конверсия мономера (раздел 3.2 таблица 15).

Из реактора 7б реакционная масса подается на стадию дезактивации катализатора в аппарат с мешалкой 10. Предварительно в аппарате 9

готовится раствор стабилизатора Ирганокса 1010 в циклогексаноле. Дезактиватор катализатора – циклогексанол поступает в аппарат 9 из емкости хранения 9а. Дезактивированный полимеризат поступает в дегазатор первой ступени 11, где при атмосферном давлении происходит отгонка основной части *трет*-бутилхлорида, который затем охлаждается в теплообменник 6а и собирается в емкость для возвратного растворителя 6. Далее полимеризат поступает в дегазатор второй ступени 12, где под вакуумом происходит отгонка непрореагировавшего циклогексанола и следов *трет*-бутилхлорида. Готовый полимер из нижней части дегазатора 12 поступает на стадию упаковки полимера. «Катионный» полибутадиен представляет собой вязкую прозрачную жидкость (раздел 3.4), которую предполагается разливать в бочки или барабаны для последующего хранения и транспортировки.

3.3.3 Расчет материального баланса производства «катионного» полибутадиена по предложенной технологии

Расчет материального баланса вели на условный расход мономера, равный 1000 кг/ч. Материальный баланс стадий подготовки шихты и полимеризации представлен в таблице 20.

Таблица 20 – Материальный баланс стадии подготовки реагентов и стадии полимеризации

Компоненты	Емкость №1	Емкость №6	Аппарат №4	Аппарат №5	Аппарат №7а	Аппарат №7б
Бутадиен	1000	0	1000	0	1000	0
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}_{\text{подп.}}$	0	0	0	30	30	30
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}_{\text{возвр.}}$	0	2512	2512	0	2512	2512
TiCl_4	0	0	0	10	10	10
«Катионный» Полибутадиен	0	0	0	0	0	1000
ИТОГО:	1000	2512	3512	40	3552	3552

В таблице 21 представлен материальный баланс стадий приготовления раствора стабилизатора, дезактивации и двухступенчатой дегазации.

Таблица 21 – материальный баланс стадий приготовления раствора стабилизатора, дезактивации и двухступенчатой дегазации

Компоненты	Аппарат № 9	Аппарат №10	Аппарат №11		Аппарат №12	
			верх	низ	верх	низ
Бутадиен	0	0	0	0	0	0
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}_{\text{подп.}}$	0	30	0	30	30	0
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}_{\text{возвр.}}$	0	2512	2512	0	0	0
TiCl_4	0	10	0	0	0	0
ЦКГ	50	50	0	10	10	0
Продукт дезактивации	0	0	0	50	0	50
Ирганокс 1010	1	1	0	1	0	1
«Катионный» Полибутадиен	0	1000	0	1000	0	1000
ИТОГО:	51	3603	2512	1091	40	1051

3.4 Общая характеристика и практическое применение синтезированных полимеров бутадиена

3.4.1 Некоторые физико-химические свойства синтезированного низкомолекулярного полимера бутадиена

Низкомолекулярные полимеры бутадиена, полученные методом катионной полимеризации, представляют собой вязкие жидкости светло-желтого цвета с плотностью 0,91 – 0,92 г/см³ (20 °С) и показателем преломления, равным 1,515 (20 °С). Полимер бутадиена полностью растворим в ароматических, алифатических и хлорсодержащих

растворителях. Среднечисленная молекулярная масса (M_n) составляет 1400 г/моль, среднемассовая молекулярная масса (M_w) равна 3400 г/моль, полидисперсность (M_w/M_n) составляет 2,4. В составе полибутадиена полностью отсутствует нерастворимая фракция.

Рассмотрим способы практического применения синтезированного «катионного» полибутадиена.

3.4.2 Возможные области применения синтезированных полимеров бутадиена

3.4.2.1 Пленкообразующие материалы

Основным показателем качества пленкообразующего материала является время и степень высыхания лакокрасочного покрытия на его основе.

Для проверки пленкообразующих характеристик полибутадиена была приготовлена лакокрасочная композиция, содержащая 56 мас.% «катионного» полибутадиена, 5 мас.% сиккатива марки ЖК-1 и 39% ксилола, и нанесена на стеклянную поверхность. Установлено, что пленки покрытия на основе полимерной композиции при температуре 20 °С достигли первой степени высыхания за 24 часа. Через трое суток пленки покрытия достигли третьей степени высыхания, поэтому «катионный» полибутадиен может быть рекомендован в качестве компонента лакокрасочных композиций.

3.4.2.2 Полимерный стабилизатор

В настоящее время в литературе значительное количество работ посвящено разработке методов получения высокомолекулярных стабилизаторов, которые по сравнению с низкомолекулярными аналогами позволяют более эффективно препятствовать старению полимеров [70-72]. Одним из наиболее эффективных полимерных стабилизаторов аминного типа являются продукты взаимодействия хлорированного олигоизобутилена с пара-фенилендиамином [70].

Мы предположили, что полибутадиен с концевыми хлорсодержащими группами, синтезированный в присутствии каталитической системы $TiCl_4$ –

трет-бутилхлорид, также может являться перспективным исходным полимером для последующего синтеза полимерного стабилизатора.

Предварительными экспериментами установлено, что хлорсодержащие концевые группы полибутадиена реагируют с пара-фенилендиамином (ПФДА) по схеме (рисунок 50).

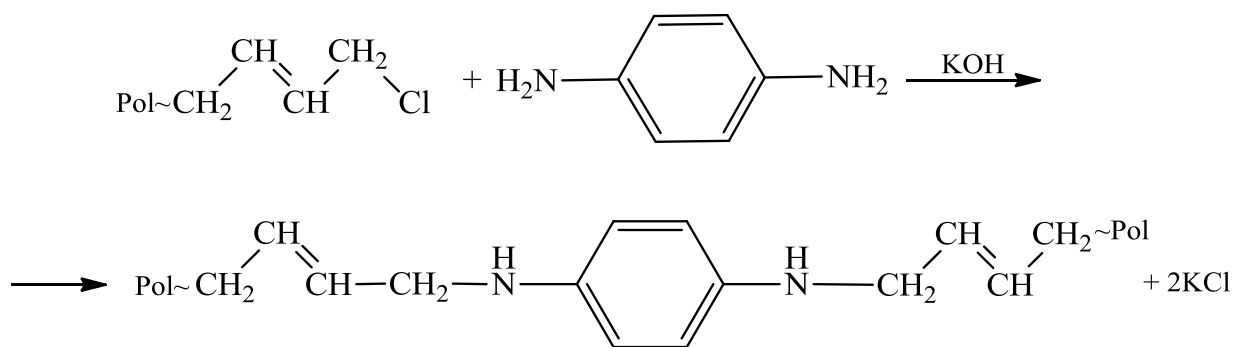


Рисунок 50 – Схема реакции «катионного» полибутадиена с пара-фенилендиамином. Pol – низкомолекулярный полимер бутадиена с концевыми хлорсодержащими группами (раздел 3.2)

Реакцию взаимодействия «катионного» полибутадиена с пара-фенилендиамином проводили в среде диоксана при 110 °С в присутствии щелочного катализатора (KOH) по методике работ [70-72]. Полученный продукт взаимодействия полибутадиена с ПФДА полностью растворяется в хлороформе, поэтому может быть проанализирован с помощью метода ¹H ЯМР-спектроскопии.

На рисунке 51 показаны ¹H ЯМР-спектры ПФДА (а), «катионного» полибутадиена (б) и продукта взаимодействия «катионного» полибутадиена с ПФДА (в).

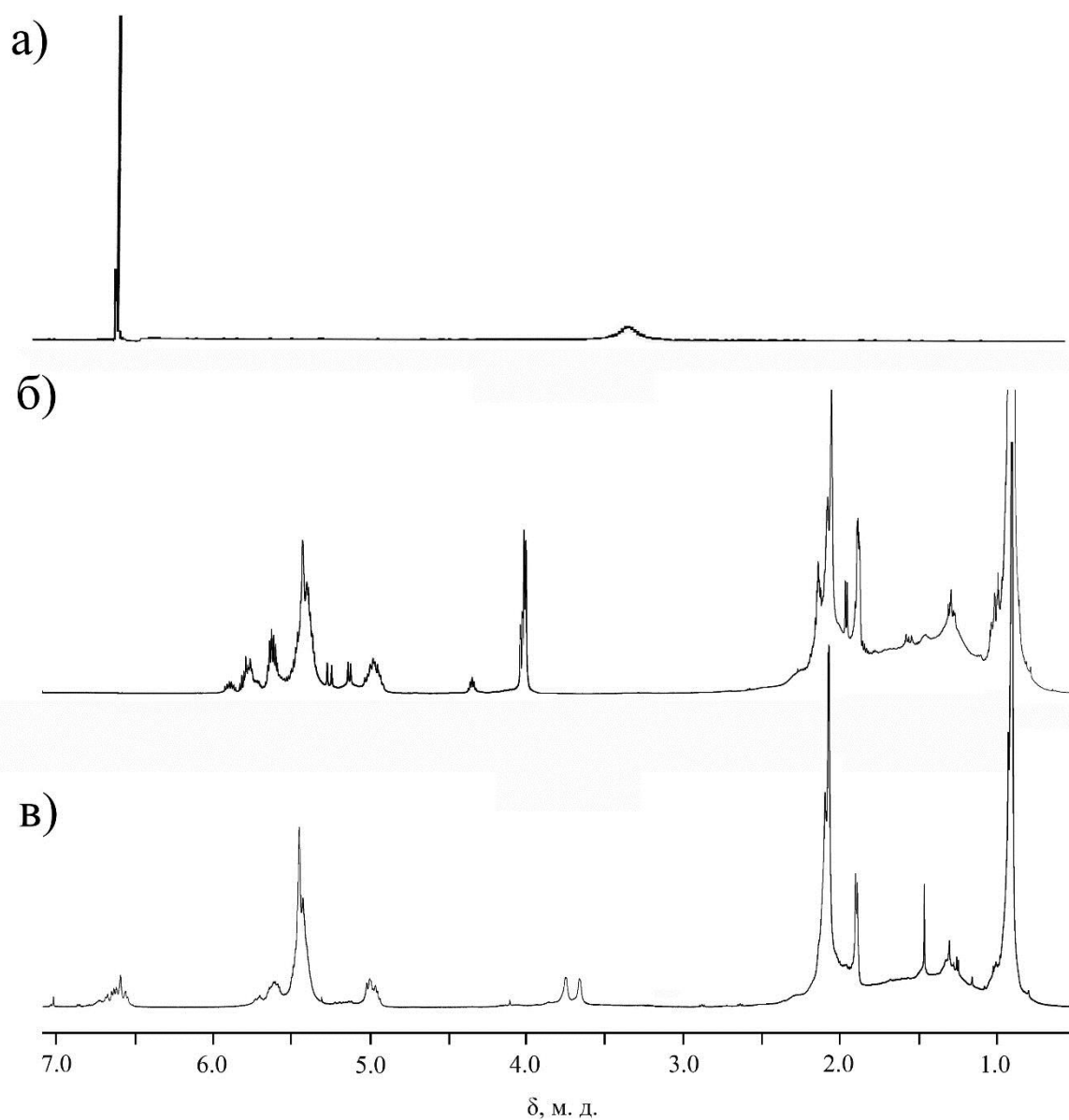


Рисунок 51 – ^1H ЯМР спектры ПФДА (а), «катионного» полибутадиена (б) и продукта взаимодействия «катионного» полибутадиена с ПФДА (в)

На спектре (а) сигналы протонов атомов углерода бензольного кольца в молекуле ПФДА дают сигнал в области δ 6.55 м. д., а сигналы с δ 3.30 м.д. принадлежат протонам, связанным с атомом азота в аминогруппе. На спектре (б) показаны сигналы протонов, связанных с атомами углерода в звеньях полимерной цепи «катионного» полибутадиена. Сигналы протонов атомов

углерода в хлорсодержащих группах находятся в области с δ 4.03 м. д. и 4.30 м. д. На спектре продукта взаимодействия полибутадиена с ПФДА (в) практически полностью исчезли сигналы протонов хлорсодержащих звеньев (δ 4.03 м. д. и 4.30 м. д.), что говорит об их полной конверсии в изучаемой реакции. Кроме того, в продукте взаимодействия исчезают сигналы протонов с δ 6.55 м. д. и 3.30 м.д., а также появляются два новых сигнала в области δ 3.6 – 3.8 м. д., которые принадлежат протонам в группе –NH–, что говорит о протекании реакции, представленной на рисунке 50. Полноту протекания реакции также подтверждают ^{13}C ЯМР-спектры исходных соединений и продукта реакции.

Полученный «аминированный» полибутадиен представляет собой смолообразную жидкость красного цвета. Синтезированный полимерный стабилизатор был передан на испытания в НИИСК (г. Санкт – Петербург).

3.4.2.3 Регулирование физико-химических свойств при синтезе алифатических смол добавками бутадиена

Алифатические углеводородные смолы широко используются в современной промышленности в качестве компонентов различных адгезивных, клеевых композиций, пластификаторов, термопластичных красок для разметки дорог [73, 74]. На данный момент перспективной технологией получения таких смол является способ синтеза с использованием метода катионной полимеризации изопрена. Важным условием эксплуатации алифатических смол в составе термопластичных красок для разметки дорог является температура размягчения применяемых композиций, которую необходимо регулировать в зависимости от окружающей среды при нанесении дорожной разметки [75].

Установлено, что эффективным способом регулирования физико-химических свойств алифатических смол является метод введения добавок бутадиена в исходную мономерную смесь на основе изопрена [76]. На рисунке 52 представлена зависимость температуры размягчения (T_p)

алифатической смолы от содержания в исходной реакционной массе изопрена (C_1) и бутадиена (C_2).

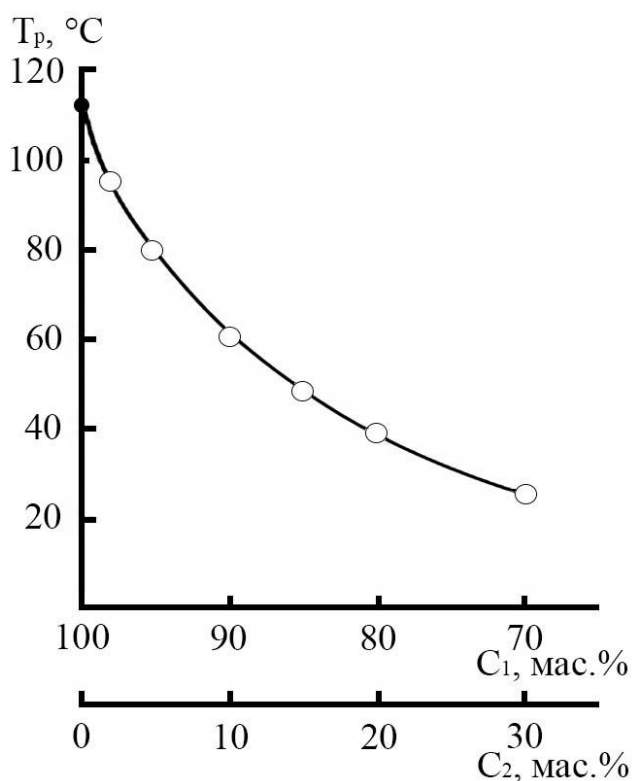


Рисунок 52 – Зависимость температуры размягчения смолы (T_p по методу «кольца и шара») от содержания изопрена (C_1) и бутадиена (C_2) в исходной мономерной смеси при синтезе алифатических смол. Условия реакции: 20 °C, $[TiCl_4] = 0.015$ моль/л; ТБХ/ $TiCl_4 = 360$; $[C_1 + C_2] = 4.0$ моль/л

Добавление в исходную мономерную смесь на основе изопрена даже 5 мас. % бутадиена позволяет эффективно снизить значения температуры размягчения алифатической смолы с 112 °C до 81 °C.

Таким образом, добавление заданного количества бутадиена в исходную мономерную смесь изопрена позволяет эффективно регулировать температуру размягчения алифатических углеводородных смол.

Заключение

По проделанной исследовательской работе можно сделать следующие выводы:

- разработан новый высокоэффективный способ получения низкомолекулярных полимеров бутадиена, основанный на процессе катионной полимеризации бутадиена под действием каталитической системы тетрагидрид титана – *трет*-бутилхлорид;
- разработанный метод позволяет с высокой степенью превращения мономера синтезировать полностью растворимые полимеры бутадиена с контролируемыми молекулярными характеристиками (среднечисленная молекулярная масса (M_n), среднемассовая молекулярная масса (M_w) и полидисперсность (M_w/M_n));
- регулирование молекулярных параметров (среднечисленной молекулярной массы (M_n), среднемассовой молекулярной массы (M_w) и полидисперсности (M_w/M_n)) достигается изменением температуры процесса полимеризации и соотношения компонентов каталитической системы;
- установлено, что полимерная цепь «катионного» полибутадиена на 81 мол. % состоит из 1,4-*транс*-звеньев и на 19 мол. % из 1,2-звеньев, начальные звенья полимерной цепи представляют собой *трет*-бутильные звенья, связанные как с 1,4-*транс*-, так и с 1,2-звеньями полимерной цепи, а концевыми звеньями макромолекул являются хлорсодержащие группы с 1,4-*транс*- и 1,2-структурой;
- предложен механизм изученного процесса катионной полимеризации бутадиена, предполагающий формирование разветвленных макромолекул «катионного» полибутадиена с пониженной ненасыщенностью и повышенной функциональностью вследствие

протекания реакции передачи растущей цепи на двойную связь полибутадиена;

- разработана технологическая схема производства низкомолекулярных полимеров бутадиена методом катионной полимеризации, которая характеризуется относительно простой технологией и отсутствием стадии водной отмывки, также рассчитан материальный баланс стадий полимеризации бутадиена и выделения полученного полимера;
- показано, что синтезированный низкомолекулярный полибутадиен может успешно применяться в производстве лакокрасочных материалов и полимерных стабилизаторов для каучуков и шин. Для испытания полученного «аминированного» полибутадиена в качестве стабилизатора синтезированные образцы отправлены в НИИСК (г. Санкт-Петербург).

Список используемой литературы и используемых источников

1. Ликумович А. Г., Ахмедьянова Р. А., Богачева Т.М. [и др.] Современное состояние индустрии бутадиена-1, 3 и продуктов на его основе. Проблемы и перспективы // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – №. 18.
2. Кабанов В.А. Полимеры / В.А. Кабанов. – Москва: Издательство «ХИМИЯ», 1985. – 223 с.
3. Твердов А. И., Ворончихин В. Д. Промышленное производство диеновых олигомеров в Российской Федерации / А. И. Твердов, В. Д. Ворончихин // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2013. – №. 22. – С. 36-38.
4. Литвинов М. Ю. Жидкие каучуки / М. Ю. Литвинова. – Санкт-Петербург: Издательство «ВШТЭ СПбГУПТД. СПб», 2019. – 32 с.
5. Патент № 2586594 США, МПК С 08F 36/04. Preparation of drying oils from diolefins / Baner W., Erving A. 1952. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
6. Brosse, J., Derouet, D., Epailard, F. [и др.] Hydroxyl-terminated polymers obtained by free radical polymerization — Synthesis, characterization, and applications // Catalytical and Radical Polymerization. Advances in Polymer Science. – 1985. – V. 81. – P. 167-223.
7. Патент № 193715 СССР, МПК С 081 25/01. Способ получения олигомеров / Спириин Ю., Грищенко В., Берлин А. 1965. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
8. Sadeghi G. M. The effect of solvent on the microstructure, nature of hydroxyl end groups and kinetics of polymerization reaction in synthesise of hydroxyl terminated polybutadiene / G. M. Sadeghi, J. Morshedian, M. Barikani // Reactive and Functional Polymers. – 2006. – V. 66. – №. 2. – P. 255-266.

9. Jankova K. Hydroxyl-terminated polybutadiene. I. A study of the polymerization of butadiene in the presence of hydrogen peroxide / K. Jankova, D. Kamenski, V. Gotcheva // *Journal of applied polymer science*. – 1997. – V. 64. – №. 13. – P. 2491-2496.
10. Pradel J. L., Ameduri B., Boutevin B. Use of controlled radical polymerization of butadiene with AIBN and TEMPO for the determination of the NMR characteristics of hydroxymethyl groups / J. L. Pradel, B. Ameduri, B. Boutevin B // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1999. – V. 200. – №. 10. – P. 2304-2308.
11. Benoit D., Harth E., Fox P. [и др.] Accurate structural control and block formation in the living polymerization of 1, 3-dienes by nitroxide-mediated procedures // *Macromolecules*. – 2000. – V. 33. – №. 2. – P. 363-370.
12. Haghghat H. R. Nitroxide-mediated polymerization of 1, 3-butadiene in the presence of diphenylamine with hydrogen peroxide as initiator / H. R. Haghghat, M. Barikani, J. Morshedian // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2011. – V. 49. – №. 12. – P. 2560-2565.
13. Richards D. H. The polymerization and copolymerization of butadiene / D. H. Richards // *Chemical Society Reviews*. – 1977. – V. 6. – №. 2. – P. 235-260.
14. Патент № 1840600A1 СССР, МПК С 081F 36/04 (2006. 01). Способ получения жидких низкомолекулярных каучуков / Медников М., Басов Б., Лысанов В. 1976. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
15. Патент № 957652 США, МПК С 081F 36/04. Polymers and process for making the same / Thiokol Chemical Corp. 1964. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>
16. Hua J. Hin L., Yue-Sheng L. [и др.] Atom transfer radical polymerization of butadiene using MoO₂Cl₂/PPh₃ as the catalyst // *Journal of applied polymer science*. – 2007. – V. 104. – №. 6. – P. 3517-3522.

17. Crouch W. W. Product and process development liquid polybutadiene / W. W. Crouch, J. A. Shotton // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1955. – V. 47. – №. 10. – P. 2091-2095.
18. Патент № 2082718 С1 Российская Федерация, МПК С 08F 112/08. Способ получения низкомолекулярных полимеров / Самоцветов А., Коноваленко Н., Полуэктова Н. 1997. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>
19. Halasa A. F. Recent advances in anionic polymerization // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1981. – V. 54. – №. 3. – P. 627-640.
20. Chen J., Lu Z., Pan G. [и др.] Synthesis of hydroxyl-terminated polybutadiene possessing high content of 1, 4-units via anionic polymerization // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2010. – V. 28. – №. 5. – P. 715-720.
21. Kuntz I. The butyllithium-initiated polymerization of 1, 3-butadiene / I. Kuntz, A. Gerber // *Journal of Polymer Science*. – 1960. – V. 42. – №. 140. – P. 299-308.
22. Золотарев В. Л. К вопросу о гелеобразовании в процессах растворной полимеризации бутадиена и стирола на анионных каталитических системах. / В. Л. Золотарев, Л. А. Ковалева // *Промышленное производство и использование эластомеров*. – 2018. – №. 4. С. 14-17.
23. Бурганов Р. Т. Полимеризация бутадиена с использованием модифицированной иницирующей системы на основе н-бутиллития / Р. Т. Бурганов; Казанский государственный технологический университет. – Казань, 2010. – 184 с.
24. Гусев Ю. К. Глуховский В. С., Юдин В. П. [и др.] Низкомолекулярные полидиены. Синтез, свойства, модификация, применение // *Каучук и резина*. – 2009. – №. 2. – С. 15-17.
25. Патент № 2012202910А США, МПК С 09J 109/00. Method for producing polybutadiene / Miyashita Y., Shimotori T., Shirai A. 2010. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>

26. Kozak R. Influence of polar modifiers on microstructure of polybutadiene obtained by anionic polymerization. Part 1: Lewis base amine-type polar modifiers / R. Kozak, M. Matlengiewicz // *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. – 2015. – V. 20. – №. 7. – P. 574-588.
27. Ricci G., Leone G. Recent advances in the polymerization of butadiene over the last decade / G. Ricci, G. Leone // *Polyolefins Journals*. – 2014. – V. 1. – №. 1. – P. 43-60.
28. Athey R. D. Telechelic polymers—precursors to high solids coatings / R. D. Athey // *Progress in Organic Coatings*. – 1979. – V. 7. – №. 3. – P. 289-329.
29. Патент № 2615749 Российская Федерация, МПК С 08F 136/06. Способ получения цис-1,4-полибутадиена / Ткачев А., Киселев И., Аксенов В. 2017. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>
30. Milione S. Cuomo C., Capaccione C. [и др.] Stereoselective polymerization of conjugated dienes and styrene– butadiene copolymerization promoted by octahedral titanium catalyst // *Macromolecules*. – 2007. – V. 40. – №. 16. – P. 5638-5643.
31. Smetannikov O. V., Chinova M. S., Mushins E. A. [и др.] Polymerization of butadiene with titanium-magnesium nanocatalysts // *Polymer Science Series B*. – 2012. – V. 54. – №. 4. – P. 215-222.
32. Annunziata L., Pragliola S., Pappalardo D. [и др.] New (anilidomethyl) pyridine titanium (IV) and zirconium (IV) catalyst precursors for the highly chemo- and stereoselective cis-1, 4-polymerization of 1, 3-butadiene // *Macromolecules*. – 2011. – V. 44. – №. 7. – P. 1934-1941.
33. Colamarco E., Stefano M., Cinzia C. [и др.] Homo- and Copolymerization of Butadiene Catalyzed by an Bis(imino)pyridyl Vanadium Complex // *Macromolecular rapid communications*. – 2004. – V. 25. – №. 2. – P. 450-454.
34. Racanelli P. Cis-1, 4-polybutadiene by cobalt catalysts. Some features of the catalysts prepared from alkyl aluminium compounds containing Al-O-Al

Bonds / P. Racanelli, L. Porri // *European Polymer Journal*. – 1970. – V. 6. – №. 5. – P. 751-761.

35. Cooper W., Eaves D., Vaughan G. [и др.] Electron donors in diene polymerization // *American Chemical Society*. – 1966. – V. 37. – P. 46-66.

36. Takeuchi M. Polymerization of 1, 3-butadiene with the catalyst system composed of a cobalt compound and methylaluminumoxane / M. Takeuchi, T. Shiono, K. Soga // *Polymer international*. – 1992. – V. 29. – №. 3. – P. 209-212.

37. Башкиров Д. В. Режимы процесса синтеза каучука СКДН как способ контроля и управления молекулярно-массовым распределением для различных схем ввода шихты / Д. В. Башкиров; Казанский государственный технологический университет. – Казань. 2008. – 117 с.

38. ПАО «Нижекамскнефтехим»: [сайт]. – Нижекамск. – Обновляется в течение суток. – URL: <https://www.nknh.ru/upload/iblock/8d3/Spetsifikatsiya-SKDN.pdf/> (дата обращения: 1.03.2020). – Текст: электронный.

39. Ventura A., Chenal T., Bria M. [и др.] Trans-stereospecific polymerization of butadiene and random copolymerization with styrene using borohydrido neodymium/magnesium dialkyl catalysts // *European polymer journal*. – 2013. – V. 49. – №. 12. – P. 4130-4140.

40. 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.

41. Патент № 500769А Великобритания, МПК С 08F 36/04. Improvements in the polymerization of dienes / IG Farbenindustrie AG. 1939. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>

42. Патент № 2460973А США, МПК С 08F 36/04. Low-temperature, hydrogen fluoride catalyzed polymerization of conjugated diolefins / Caifee J., Pearson J. 1949. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>

43. Патент № 2151382А США, МПК С 08F 36/04. Diolefin polymerization process / Narmon J. 1939. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>
44. Патент № 2371849А США, МПК С 08F 36/04. Process for the polymerization of diolefin / Axe W., Schulze W. 1945. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>
45. 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.
46. 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.
47. 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.
48. Якиманский А. В. Квантово-химическая оценка относительной роли конкурирующих реакций при катионной полимеризации бутадиена / А. В. Якиманский, Б. Л. Ерусалимский// Высокомолекулярные соединения. – 1993. – Т. 35. – №.9. – С. 1414 – 1416.
49. 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.
50. Ульянова Д. М. Синтез «Катионного» полибутадиена на высокоэффективных каталитических системах / Д. М. Ульянова, Н. А. Саблина, В. А. Розенцвет // Экологический сборник 7: Труды молодых ученых. Всероссийская (с международным участием) молодежная научная конференция. – Учреждение Российской академии наук Институт экологии Волжского бассейна РАН, 2019. – №. 1.

51. Chen J. K. Chemistry and kinetics of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) and diisocyanate-HTPB polymers during slow decomposition and combustion-like conditions / J. K. Chen, T. B. Brill. // *Combustion and Flame*. – 1991. – V. 87. – №. 3-4. – P. 217-232.

52. Latha P. B. Epoxidized hydroxy-terminated polybutadiene—Synthesis, characterization and toughening studies / P. B. Latha, K. Adhinarayanan, R. Ramaswamy // *International journal of adhesion and adhesives*. – 1994. – V. 14. – №. 1. – P. 57-61.

53. Colclough M. E. Nitrated hydroxy-terminated polybutadiene: synthesis and properties / M. E. Colclough, N. C. Paul. // *American Chemical Society*. – 1996. – V. 623. - №. 10. – P. 97-103.

54. Boutevin G., Ameduri B., Bernard B. [и др.] Synthesis and use of hydroxyl telechelic polybutadienes grafted by 2- mercaptoethanol for polyurethane resins // *Journal of applied polymer science*. – 2000. – V. 75. – №. 13. – P. 1655-1666.

55. Lira C. H., Nicolini L. F., Dolinsky M. C. [и др.] Determination of the Hydrogenation Degree of Telechelic Polybutadiene by ^1H NMR // *Ann. Magn. Reson.* – 2006. – V. 5. – №. 1. – С. 21-27.

56. Kamath P. Cure Characteristics of hydroxyl terminated polybutadiene prepolymer with blocked toluene diisocyanate / P. Kamath, M. Srinivasan, V. N. Krishnamurthy // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 1994. – V. 12. – №. 1. – P. 91-97.

57. Научно-исследовательский институт синтетического каучука: [сайт]. - Санкт-Петербург. – Обновляется в течение суток. – URL: <http://fgupniisk.ru/> (дата обращения: 1.03.2020). – Текст: электронный.

58. Научно-исследовательский институт синтетического каучука: [сайт]. – Воронеж. – Обновляется в течение суток. – URL: <http://fgupniisk.ru/katalog/oligobutadionovyie-polimeryi/skd-gtra.html/> (дата обращения: 1.03.2020). – Текст: электронный.

59. Научно-исследовательский институт синтетического каучука: [сайт]. – Воронеж. – Обновляется в течение суток. – URL: <http://fgupniisk.ru/katalog/oligobutadionovyie-polimeryi/skd-ktr.html/> (дата обращения: 1.03.2020). – Текст: электронный.
60. Gopala Krishnan P. S. Hydroxy terminated polybutadiene: Chemical modifications and applications / P. S. Gopala Krishnan, K. Ayyaswamy, S. K. Nayak // Journal of Macromolecular Science, Part A. – 2013. – V. 50. – №. 1. – P. 128-138.
61. Ефремовский завод синтетического каучука: [сайт]. – Ефремов. – Обновляется в течение суток. – URL: <http://www.ezsk.ru/products/skdn-n.php/> (дата обращения: 1.03.2020). – Текст: электронный.
62. Компания «Kuraray Noritake Dental Inc.»: [сайт]. – Токио. – Обновляется в течение суток. – URL: https://www.kuraray.co.jp/uploads/5e3d1dceb5e83/Kuraray_Liquid_Rubber.pdf/ (дата обращения: 1.03.2020). – Текст: электронный.
63. Аверко-Антонович Л. А. Химия и технология синтетического каучука / Л. А. Аверко-Антонович. – Москва: Издательство «КолосС», 2008. – 357 с.
64. Ульянова Д. М. «Высокоэффективный метод синтеза «катионного» полибутадиена» / Д. М. Ульянова, Н. А. Саблина, В. А. Розенцвет // Вторая Всероссийская научно-практическая конференция «Инновации и «зеленые» технологии». – Тольятти. – 2019. – С. 190-193.
65. Ульянова Д. М. Катионная полимеризация бутадиена / Д. М. Ульянова // Сборник трудов научно-практической конференции «Студенческие дни науки в ТГУ». – ФГБОУ ВО «Тольятинский государственный университет». – 2019. – С. 355-356.
66. Kennedy, J.P. Carbocationic polymerization / J.P. Kennedy, E. Marechal. N.Y.: Wiley, 1982. 510.
67. Коровин Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – Москва: Издательство «Высшая школа», 1998. – 547 с.

68. Khachaturov A. S. In *Modern Aspects of NMR Spectroscopy of Polymers*; Ed.; AO Nizhnekamsk: St. Petersburg-Nizhnekamsk, 1994; pp 5-24.
69. Rozentsvet V. A., Sablina N. A., Ul'yanova D. M. [и др.] Identification of the Structure of Polybutadiene Terminal Units by T2-Filtered NMR // *Doklady Physical Chemistry*. – 2020. – Т. 491. – С. 40-42.
70. Sulekha P. B., Joseph R., George K. E. Studies on polyisobutylene bound paraphenylene diamine antioxidant in natural rubber / P. B. Sulekha, R. Joseph, K. E. George // *Polymer degradation and stability*. – 1999. – Т. 63. – №. 2. – С. 225-230.
71. Sulekha P. B., Joseph R., Prathapan S. Synthesis and characterization of chlorinated paraffin wax- bound paraphenylenediamine antioxidant and its application in natural rubber / P. B. Sulekha, R. Joseph, S. Prathapan // *Journal of applied polymer science*. – 2001. – Т. 81. – №. 9. – С. 2183-2189.
72. Sulekha P. B., Joseph R., Manjooran K. B. New oligomer- bound antioxidants in natural rubber/polybutadiene rubber and natural rubber/styrene-butadiene rubber blends / P. B. Sulekha, R. Joseph, K. B. Manjooran // *Journal of applied polymer science*. – 2004. – Т. 93. – №. 1. – С. 437-443.
73. Mildenberg R. *Hydrocarbon Resins*. / R. Mildenberg. – New York: «Weinheim», 1997. – 175 p.
74. Розенцвет В.А. Катионная полимеризация сопряженных диенов / В. А. Розенцвет. – Москва: Издательство «Наука», 2011. – 238 с.
75. Возный С. И. Долговечные материалы для дорожной разметки. *Химия и технология* / С. И. Возный. – Саратов: Издательство «ПАТА», 2011. – 160 с.
76. Rozentsvet V. A., Kozlov V. G., Ul'yanova D. M. [и др.] Synthesis of New Aliphatic Hydrocarbon Resins on the Basis of Isoprene // *Petroleum Chemistry*. – 2019. – V. 59. – №. 9. – С. 1001-1008.