

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТОЛЬЯТТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
(институт)
Химия, химические процессы и технологии
(кафедра)

УТВЕРЖДАЮ
Завкафедрой
_____ Остапенко Г.И.
«___» _____ 2016 г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение бакалаврской работы

Студенту Стоцкой Олесе Анатольевне

1. Тема «Катионная полимеризация изопрена под действием каталитической системы $TiCl_4$ -*трет*-бутилхлорид.».
2. Срок сдачи студентом законченной выпускной квалификационной работы июнь 2016
3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе литература по теме исследования
4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов, разделов) Введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальная часть, заключение, список литературы.
5. Ориентировочный перечень графического и иллюстративного материала презентация
6. Консультанты по разделам ведущий научный сотрудник ИЭВБ РАН, д.х.н. Розенцвет Виктор Александрович
7. Дата выдачи задания «___» _____ 2016г.

Руководитель выпускной квалификационной работы

(подпись)

Остапенко Г.И.
(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

Стоцкая О.А.
(И.О. Фамилия)

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕ-
ЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТОЛЬЯТТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
КАФЕДРА «ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИИ»

УТВЕРЖДАЮ: _____
(подпись)

Зав. Кафедрой Остапенко Г.И.

«__» _____ 2016 г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
бакалаврской работы

Студента: Стоцкой Олеси Анатольевны

по теме: Катионная полимеризация изопрена под действием высокоэффек-
тивной каталитической системы $TiCl_4$ -*трет*-бутилхлорид.

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактиче-ский срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Под-пись ру-ководи-теля
Подбор литературных источников и написание раздела «Лите-ратурный обзор»	07.04.2016 г.			
Выполнение эксперименталь-ной части работы	02.05.2016 г.			
Написание раздела «Экспери-ментальная часть»	11.05.2016 г.			
Написание остальных разделов	14.05.2016 г.			
Верстка работы, проверка научным руководителем	15.05.2016 г.			
Проверка ВКР в системе «Ан-типлагиат.ВУЗ»	15.06.2016 г.			
Оформление демонстрационно-го материала и устного доклада	20.06.2016 г.			

Руководитель выпускной
квалификационной работы

(подпись)

Г.И. Остапенко

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполне-
нию

(подпись)

О.А. Стоцкая

(И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Объектом исследования является процесс катионной полимеризации изопрена под действием каталитической системы тетрахлорид титана – 2-хлор-2-метилпропан (*трет*-бутилхлорид). Найдены оптимальные условия проведения реакции катионной полимеризации, обеспечивающие получение с высоким выходом полностью растворимого полиизопрена. Строение синтезированного полиизопрена и его молекулярные параметры исследованы методом гель-проникающей хроматографии, а также ^{13}C ЯМР-спектроскопии высокого разрешения. Полимеры изопрена, синтезированные в присутствии каталитической системы TiCl_4 -*t*-BuCl, являются перспективными пластификаторами резиновых смесей при производстве шин, а также компонентами клеев и лакокрасочных композиций.

СОДЕРЖАНИЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	7
ВВЕДЕНИЕ.....	8
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Общие сведения о процессе катионной полимеризации	11
1.1.1 Мономеры, способные полимеризоваться по катионному механизму	11
1.1.2 Катионные каталитические системы	12
1.1.3 Элементарные стадии процесса катионной полимеризации	14
1.2 Катионная полимеризация сопряженных диенов.....	16
1.2.1 Бутадиен.....	17
1.2.2 Диметил-1,3-бутадиены.....	17
1.2.3 1,3-пентадиен (пиперилен).....	18
1.2.4 Фенилбутадиены	19
1.2.5 Изопрен	19
1.2.5.1 Обзор работ по истории процесса катионной полимеризации изопрена	19
1.2.5.2 Классические работы по катионной полимеризации изопрена.....	23
1.2.5.3 Современные тенденции катионной полимеризации изопрена	30
1.3 Заключение	45
2 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	47
2.1 Кинетические закономерности полимеризации изопрена под действием каталитической системы $TiCl_4-t-BuCl$	47
2.2 Закономерности формирования молекулярных характеристик полиизопрена в ходе полимеризации.....	51

2.3	Строение полимерной цепи полиизопрена, синтезированного на каталитической системе $TiCl_4-t-BuCl$	56
3	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	63
3.1	Характеристика исходных веществ.....	63
3.2	Процесс полимеризации изопрена	65
3.2.1	Приготовление каталитической системы	65
3.2.2	Проведение катионной полимеризации изопрена	65
3.2.3	Очистка полимеров от остатков катализатора	66
3.3	Методы определения молекулярных характеристик и структуры полиизопрена	66
3.3.1	Определение молекулярных характеристик полиизопрена	67
	Заключение.....	69
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	70

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей работе применяют следующие термины с соответствующими определениями:

СКОП	синтетический каучук олигопипериленовый
$[C_5H_8]$	исходная концентрация изопрена
H	ненасыщенность полиизопрена
$ZnHal_2$	галогенид цинка
ТБХ, <i>t</i> -BuCl	<i>трет</i> -бутилхлорид
ВМФ	высокомолекулярная фракция
НФ	нерастворимая фракция
ММР	молекулярно-массовое распределение
РФ	растворимая фракция
ДМАС	диметилаллиловый спирт
ДМАБ	диметилаллил бромид
1-(4-МОФЭ)	1-4-метоксифенилэтан
M_n	среднечисленная молекулярная масса
M_w	среднемассовая молекулярная масса
M_w/M_n	полидисперсность

ВВЕДЕНИЕ

В литературе значительное количество публикаций посвящено изучению закономерностей процесса катионной полимеризации изопрена. Повышенный интерес к данной тематике связан с разработкой эффективных методов синтеза полностью растворимых полимеров изопрена с заданными молекулярными параметрами. С практической точки зрения, такие полимеры являются перспективными пластификаторами резиновых смесей при производстве шин, компонентами пленкообразующих и герметизирующих композиций. В этой связи исследования в области катионной полимеризации изопрена, поиск новых каталитических систем, позволяющих эффективно регулировать молекулярные параметры и физико-химические свойства синтезируемого полимера, являются своевременными и актуальными.

С другой стороны, исследование катионной полимеризации изопрена имеет важное теоретическое значение в свете выдвинутой гипотезы о катионном механизме биосинтеза натурального каучука.

Известно, что катионная полимеризация изопрена протекает под действием разнообразных каталитических систем, состоящих, как правило, из кислоты Льюиса и инициатора полимеризации. Характерной чертой данного процесса является выраженный нестационарный характер. Первый порядок реакции полимеризации по изопрену не наблюдается ни на одном участке кинетической кривой. Причины существенного падения скорости полимеризации с ростом конверсии мономера до настоящего времени остаются дискуссионными.

Другой характерной чертой катионной полимеризации изопрена является высокая вероятность формирования нерастворимой фракции в составе полимера и пониженная ненасыщенность макромолекулярной цепи. В литературе высказываются различные мнения о причинах пониженной ненасыщенности катионного полиизопрена. Большинство исследователей склонны считать, что в ходе катионной полимеризации в составе

полиизопрена формируются шестичленные циклические структуры при одновременной потере двойных связей макромолекулярной цепи. В ряде работ предлагается другая точка зрения: пониженная ненасыщенность полиизопрена является результатом реакции передачи растущей цепи на полимер.

Важным инструментом в понимании особенностей механизма катионной полимеризации является информация о микроструктуре макромолекулы, строении и количественном содержании начальных и концевых звеньев. Возможность получения такой информации появилась с развитием методов ЯМР-спектроскопии высокого разрешения. Так, в ряде работ было показано, что начальные звенья полимерных цепей катионного полиизопрена представляют собой фрагмент инициатора полимеризации и по строению отличаются от концевых звеньев, формирующихся в результате реакции ограничения роста цепи.

В нашей работе с использованием метода ЯМР-спектроскопии высокого разрешения было детально исследовано строение полимерной цепи полиизопрена, синтезированного под действием каталитической системы $TiCl_4-t-BuCl$. В составе макромолекул полиизопрена были идентифицированы начальные *трет*-бутильные и два типа концевых хлорсодержащих звеньев, а также разработаны корректные методы количественного определения содержания данных звеньев в полиизопрене.

Целью настоящей работы является разработка высокоэффективного способа синтеза катионного полиизопрена с использованием новой каталитической системы $TiCl_4$ -*трет*-бутилхлорид (*t*-BuCl).

Для достижения поставленной цели в ходе работы решались следующие задачи:

- 1) детально исследовать кинетику процесса катионной полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4$ -*трет*-бутилхлорид;
- 2) выявить закономерности формирования молекулярных характеристик полиизопрена при различных условиях полимеризации;

- 3) изучить строение полимерной цепи синтезированного полиизопрена, включая начальные и концевые звенья;
- 4) разработать эффективные способы регулирования молекулярных характеристик полиизопрена.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общие сведения о процессе катионной полимеризации.

Катионная полимеризация – это цепной ионный процесс получения высокомолекулярных соединений, в котором образование макромолекулы происходит за счет последовательного присоединения молекул мономера к положительно заряженному активному центру (катиону) [1].

Данный вид полимеризации применяется для получения полимеров и сополимеров изобутилена, сопряженных диенов, алкилвиниловых эфиров, ряда природных мономеров (α -пинен, β -пинен, лимонен) и т.д. [2, 3].

Одним из наиболее важных высокомолекулярных соединений, производимых методом катионной полимеризации, является бутилкаучук, процесс получения которого основан на реакции сополимеризации изобутилена и изопрена. Этот сополимер представляет собой уникальный продукт, обладающий пониженной газопроницаемостью, и используется в производстве автомобильных камер, внутреннего слоя шин, кабелей низкого и высокого напряжений и других резинотехнических изделий [2-6].

Полимеры алкилвиниловых эфиров, полученные методом катионной полимеризации, применяются для модификации смазочных масел, обработки кожи и производства герметиков [2-6]. Низкомолекулярные полимеры на основе изобутилена, 1,3-пентадиена, α - и β -пиненов используются в производстве лакокрасочных материалов, смазочных масел, герметиков [3, 5, 6].

Таким образом, процесс катионной полимеризации различных мономеров имеет важное практическое значение, а исследования в области получения новых полимеров данным методом являются актуальными и своевременными.

1.1.1 Мономеры, способные полимеризоваться по катионному механизму

Мономеры – это вещества, которые под действием инициаторов или каталитических систем способны образовывать высокомолекулярные

соединения при последовательном присоединении мономерных звеньев к инициатору или активному центру полимеризации [5-7].

Не всякие мономеры могут полимеризоваться по катионному механизму. Необходимым условием является стабильность карбокатиона, образующегося при взаимодействии мономера с протоном или карбокатионом, а также возможность протекания последующей реакции роста цепи [3, 5]. Кроме того, реакции передачи и обрыва цепи должны протекать с относительно невысокой скоростью по сравнению со скоростью реакции роста цепи [3, 5, 6].

В качестве мономеров катионной полимеризации наиболее широко используются [3, 5-9]: изобутилен, 2-метилбутен-2, 2-метилбутен-1, 1,3-бутадиен, изопрен, 1,3-пентадиен, циклопентадиен, метилциклопентадиены, стирол, α -метилстирол, дициклопентадиен и др.

Как правило, углеводородные мономеры, способные полимеризоваться по катионному механизму, имеют в своем составе непредельные кратные связи и могут образовывать макромолекулярные цепи за счет их раскрытия [3, 5, 9, 10].

Большое влияние на процесс катионной полимеризации оказывает структура мономера. Наличие и природа заместителя в углеводородном мономере может значительно влиять на скорость процесса и молекулярные характеристики полимера [3]. Как правило, с увеличением электронодонорных свойств заместителя в виниловых мономерах их способность вступать в реакцию катионной полимеризации возрастает [3, 6, 10].

1.1.2 Катионные каталитические системы

Химическими инициаторами реакции катионной полимеризации могут являться следующие соединения [3, 5, 6, 8]:

- 1) протонные кислоты: HBr, CF₃SO₃H, H₂SO₄, HClO₄, CH₃COOH и др.;
- 2) каталитические системы на основе кислот Льюиса (например, BF₃, SnCl₄, TiCl₄, FeCl₃, AlCl₃) в сочетании с инициаторами полимеризации

(протонодонорные микропримеси или специально вводимые инициаторы полимеризации);

3) галогены и их соединения: J_2 , JBr , JCl и т.д.;

4) ониевые соли: $R_3O^+X^-$, где $X=BF_3$, $SbCl_6$, $R=CH_3$, C_2H_5 и др.

Физические методы иницирования реакции катионной полимеризации используют внешние источники: энергию радиации, электричество и другие способы для генерирования катионов, которые далее иницируют реакцию полимеризации [3, 5]. В настоящем обзоре рассматриваются только химические методы иницирования.

Как правило, использование протонных кислот в качестве инициаторов полимеризации приводит к получению полимеров с относительно низкой молекулярной массой [3, 5]. В этой связи данный способ иницирования редко используется в промышленном производстве полимеров [3, 5, 6, 10, 11].

Наиболее широко для катионной полимеризации различных мономеров используются каталитические системы на основе кислот Льюиса. В последнее время, в работах по катионной полимеризации под действием кислот Льюиса для обозначения компонентов каталитических систем принята новая терминология, согласно которой каталитическая система катионной полимеризации состоит из кислот Льюиса и инициатора полимеризации (по старой терминологии данные компоненты обозначались как катализатор и сокатализатор) [3, 10, 12-15].

Как было отмечено ранее, кислоты Льюиса образуют активные каталитические системы катионной полимеризации только в сочетании с инициаторами. В качестве инициаторов полимеризации могут использоваться как специально вводимые в систему добавки протонодонорных соединений или соединений, которые в сочетании с кислотами Льюиса могут генерировать карбокатионы, так и микропримеси воды, хлористого водорода, органических кислот и др., которые могут находиться непосредственно в реакционной массе [3, 5, 6, 9, 10].

1.1.3 Элементарные стадии процесса катионной полимеризации

Согласно литературным данным процесс катионной полимеризации характеризуется наличием нескольких стадий [12-15]: стадия инициирования реакции полимеризации, стадия роста полимерной цепи, стадия ограничения роста цепи и её обрыв.

Рассмотрим механизм катионной полимеризации на примере реакции полимеризации изобутилена под действием каталитической системы, состоящей из кислоты Льюиса (BCl_3) и инициатора полимеризации (2-фенил-2-хлорпропан) [12-15]. Механизм реакции инициирования представлен на схеме I:

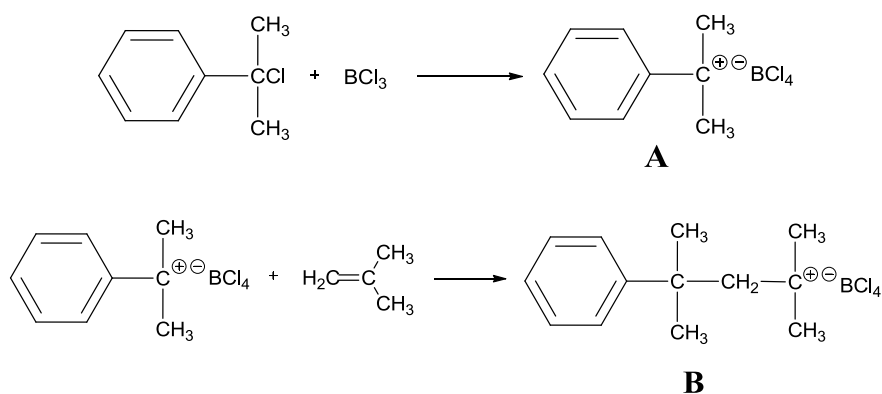


Схема I – Механизм реакции инициирования катионной полимеризации изобутилена по данным работ [12-15].

При взаимодействии BCl_3 с 2-фенил-2-хлорпропаном образуется ионная пара (A). Внедрение первой молекулы изобутилена приводит к формированию активного центра полимеризации (B).

Рост цепи происходит при последовательном присоединении молекул мономера к активному центру полимеризации (B) по схеме II:

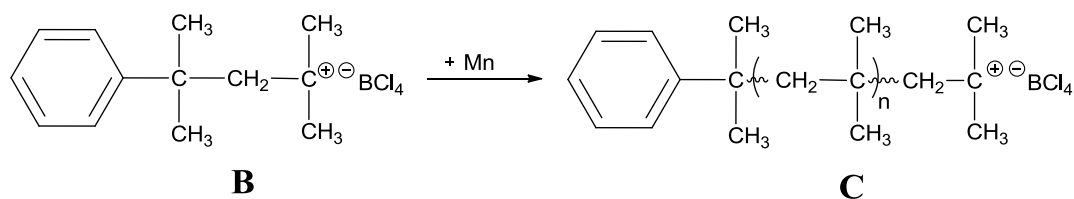


Схема II – Механизм роста полимерной цепи изобутилена по данным работ [12-15]. М-молекула мономера.

В процессе полимеризации изобутилена возможны реакции передачи цепи, например, на инициатор полимеризации (2-фенил-2-хлорпропан) по схеме III:

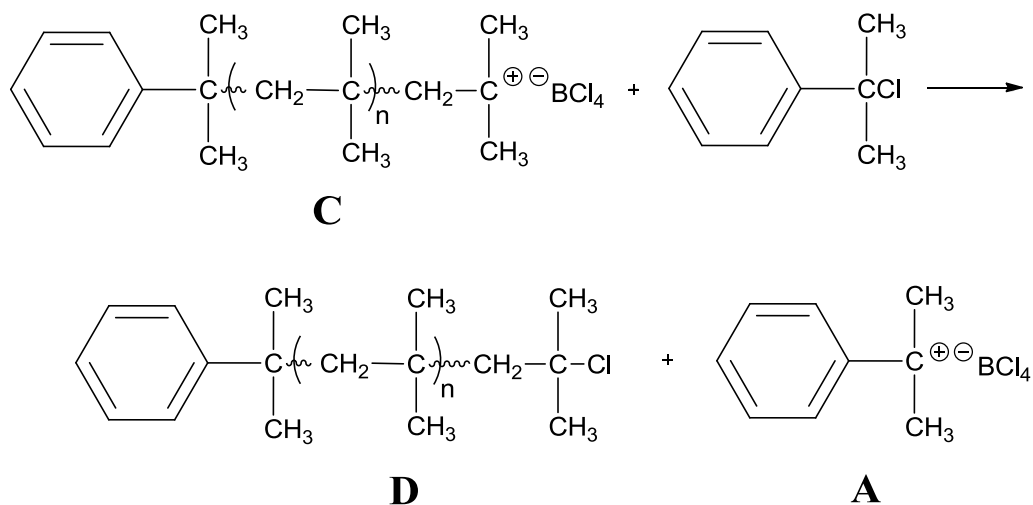


Схема III – Механизм реакции ограничения растущей цепи путем передачи цепи на инициатор полимеризации по данным работ [12-15].

Реакция ограничения цепи приводит к формированию макромолекулы (**D**) с концевым хлорсодержащим звеном и регенерации активного центра полимеризации (**A**). В качестве активных передатчиков растущей цепи могут выступать: вода, ангидриды, простые и сложные эфиры и т.д. [12-15]. Важно отметить, что наличие примесей в исходных соединениях существенно влияет на скорость катионной полимеризации. Увеличение концентрации примесей в реакционной массе приводит к значительному снижению скорости протекающей реакции за счет участия данных соединений в реакциях ограничения роста цепи и дезактивации активных центров полимеризации.

Обрыв цепи в реакции катионной полимеризации ненасыщенных соединений происходит обычно за счет отщепления от растущей цепи противоиона и превращение макрокатиона (**C**) в неактивный незаряженный полимер (**D**) по схеме IV [38-41]:

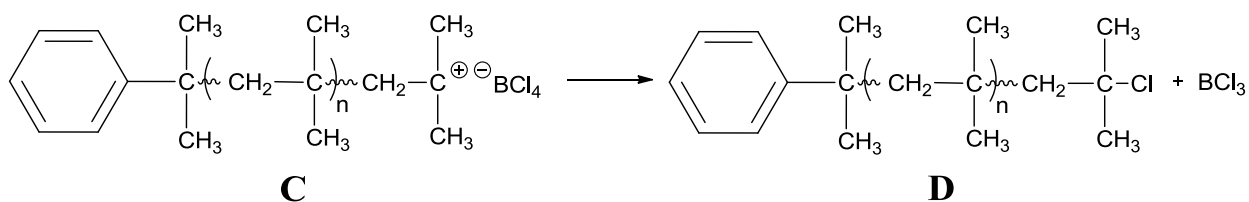


Схема IV – Механизм реакции обрыва растущей цепи по данным работ [12-15].

Более подробно рассмотрим литературные данные, посвященные исследованию реакции катионной полимеризации сопряженных диенов.

1.2 Катионная полимеризация сопряженных диенов

По взаимному расположению двойных связей диеновые углеводороды подразделяются на кумулированные (например, аллен), сопряженные (например, бутадиен, изопрен) и изолированные (например, 1,4-гексадиен) [9, 10]. Для промышленного производства полидиенов наиболее широко используются сопряженные диены.

Катионная полимеризация сопряженных диенов является наименее изученным видом полимеризации этого класса мономеров [10]. Это связано с высокой чувствительностью реакции катионной полимеризации сопряженных диенов к содержанию микропримесей в реакционной массе, а также со сложностью идентификации структуры образующихся полимеров [3, 6, 9, 10]. Синтезированные полимеры сопряженных диенов характеризуются пониженной ненасыщенностью и разветвленной структурой [10]. Несмотря на это, полимеры сопряженных диенов выпускаются в промышленном масштабе и применяются в различных областях при производстве клевого слоя для липких лент и этикеток, пластификаторов, резиновых смесей, лакокрасочных материалов и других изделий. Ежегодный объем производства только алифатических полидиенов, получаемых методом катионной полимеризации, составляет более 500 тысяч тонн и непрерывно увеличивается [3, 10].

Рассмотрим литературные данные по катионной полимеризации

некоторых наиболее распространенных сопряженных диенов различной структуры.

1.2.1 Бутадиен

Для катионной полимеризации 1,3-бутадиена применялись каталитические системы на основе разнообразных кислот Льюиса (например, AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4) в сочетании с протонодонорными соединениями [3, 5, 9, 16-20].

Продуктами реакции катионной полимеризации 1,3-бутадиена являлись низкомолекулярные соединения (смолы) с пониженной ненасыщенностью, которые в ряде случаев содержали нерастворимую фракцию (НФ) [5, 10, 17-19]. По данным работ [17, 18] содержание НФ в составе поли-1,3-бутадиена, как правило, возрастало с ростом конверсии мономера. Скорость катионной полимеризации 1,3-бутадиена увеличивалась при замене алифатического растворителя на ароматический или хлорсодержащий растворитель. Кроме того, это позволяло получать преимущественно полностью растворимые полимеры бутадиена [17-19]. По данным публикаций [17-19] изменение природы кислоты Льюиса в каталитических системах и условий полимеризации не сказывалось на микроструктуре ненасыщенной части полимерной цепи катионного полибутадиена.

В промышленности методом катионной полимеризации синтезируют низкомолекулярные полимеры бутадиена под действием комплекса трифторида бора с диэтиловым эфиром в сочетании с инициатором полимеризации – водой [16]. Данные полимеры применяются в лакокрасочной промышленности для покрытия металлических банок [16].

1.2.2 Диметил-1,3-бутадиены.

Существует несколько изомеров диметил-1,3-бутадиена (ДМБ): 2,3-диметил-1,3-бутадиен (2,3-ДМБ), 1,3-диметил-1,3-бутадиен (1,3-ДМБ), 1,2-диметил-1,3-бутадиен (1,2-ДМБ), 1,4-диметил-1,3-бутадиен (1,4-ДМБ) и 1,1-диметил-1,3-бутадиен (1,1-ДМБ) [20-22].

Для всех вышеупомянутых изомеров диметил-1,3-бутадиена активность каталитических систем увеличивалась в следующем порядке: $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \text{H}_2\text{O} < \text{SnCl}_4 - \text{CCl}_3\text{COOH} < \text{CH}_3\text{COClO}_4 < \text{WCl}_6 - \text{H}_2\text{O}$ [21, 22]. При использовании вышеуказанных каталитических систем способность изомеров диметил-1,3-бутадиена вступать в реакцию полимеризации увеличивалась в следующем ряду: 1,4-ДМБ < 1,2-ДМБ < 2,3-ДМБ < 1,3-ДМБ [21, 22].

Необходимо отметить, что при катионной полимеризации изомеров диметил-1,3-бутадиена под действием известных каталитических систем образовывались полимеры преимущественно с 1,4-*транс*-структурой ненасыщенной части полимерной цепи с небольшим количеством 3,4-звеньев [20-22]. Ненасыщенность синтезированных полимеров диметил-1,3-бутадиена возрастала в следующем ряду: поли-1,2-ДМБ < поли-1,3-ДМБ < поли-2,3-ДМБ < поли-1,4-ДМБ [20-22]. Выход полимеров диметил-1,3-бутадиена при использовании в качестве растворителей процесса полимеризации толуола и дихлорметана был более высокий, по сравнению с выходом, полученным при полимеризации в среде алифатических растворителей [21, 22].

1.2.3 1,3-пентадиен (пиперилен).

1,3-пентадиен образуется в качестве побочного продукта в процессах производства этилена и пропилена методом пиролиза углеводородов, а также в процессе производства изопрена методом дегидрирования изопентана [4, 7]. Образующийся в промышленности 1,3-пентадиен обычно содержит смесь 65% *транс*- и 35% *цис*- изомеров [7].

Одним из наиболее эффективных методов утилизации 1,3-пентадиена является его полимеризация по катионному механизму с получением низкомолекулярных полимеров [9, 10].

Для получения полимеров 1,3-пентадиена методом катионной полимеризации наибольший интерес вызывают каталитические системы на основе галогенидов титана и алюминия [23-25], так как их использование обеспечивает наиболее высокую конверсию мономера и технологически

удобную скорость полимеризации. Значительное влияние на молекулярные характеристики получаемого поли-1,3-пентадиена оказывали исходная концентрация мономера и температура процесса [24-26]. С увеличением исходной концентрации мономера возрастали значения средних молекулярных масс и полидисперсности поли-1,3-пентадиена [26, 27].

В нашей стране в промышленном масштабе освоено производство олигопипериленового каучука марки СКОП, получаемого реакцией катионной полимеризации 1,3-пентадиена под действием каталитических систем на основе хлоридов титана или алюминия в сочетании с различными инициаторами [23, 25, 26]. Этот полимер широко используется в лакокрасочной промышленности при производстве олиф, лаков и красок для внутренних работ.

1.2.4 Фенилбутадиены.

Согласно данным работ [20, 28, 29] реакционная способность изомеров фенил-1,3-бутадиена увеличивается в ряду: 3-метил-2-фенил-1,3-бутадиен < 1-метил-2-фенил-1,3-бутадиен < 1-фенил-1,3-пентадиен < 2-метил-1-фенил-1,3-бутадиен < 4-метил-2-фенил-1,3-бутадиен < 1-метил-1-фенил-1,3-бутадиен < 3-метил-1-фенил-1,3-бутадиен.

В реакциях катионной полимеризации фенилбутадиенов обычно используются разнообразные каталитические системы. Примерами таких систем являются: WCl_6-CCl_3COOH , $SnCl_4-CCl_3COOH$, а также $TiCl_4$, BCl_3 , $AlCl_3$ в сочетании с водой или 2-фенил-2-хлорпропаном. Применение данных каталитических систем приводит к получению низкомолекулярных полимеров фенилбутадиена с пониженной насыщенностью и преимущественно 1,4-*транс*-конфигурацией ненасыщенной части полимерной цепи [28, 29].

1.2.5 Изопрен.

1.2.5.1 Обзор работ по истории процесса катионной полимеризации

изопрена.

Впервые реакция катионной полимеризации изопрена была описана в работе Бушарда, в которой при взаимодействии изопрена с концентрированной соляной кислотой были получены моно- и дигалогензамещённые производные изопрена, а также твердый полимер, «... по внешнему виду похожий на каучук» [30].

Во многих работах первой половины XX века для полимеризации изопрена были использованы различные катионные катализаторы. Примером таких экспериментов могут служить результаты, представленные в патенте [31], где описана катионная полимеризация изопрена в присутствии газообразного трифторида бора, а также работы [32, 33], в которых полимеризация изопрена проводилась под действием хлористого алюминия. Продуктами этих реакций были низкомолекулярные смолы, растворимые в эфирах, хлористом метиле и бензоле. В работе [34] также сообщалось о проведении катионной полимеризации изопрена в бензоле под действием тетрахлорида олова. Продукт реакции представлял собой белый резиноподобный полимер, растворимый в бензоле и диэтиловом эфире.

Более подробно процесс полимеризации изопрена был изучен в работе [35], в которой для полимеризации этого мономера использовались различные кислоты Льюиса (табл.1).

Следует отметить, что, по-видимому, инициаторами полимеризации в данных экспериментах служили микропримеси воды и других протонодонорных соединений, содержащихся в мономере или растворителе. Это подтверждается отсутствием в работе [35] указаний на особые меры очистки и осушки мономера и растворителя при проведении эксперимента по полимеризации.

Высокую активность в реакциях проявляли каталитические системы на основе SnCl_4 , SbCl_3 , SbCl_5 , FeBr_3 , AlCl_3 . Во всех экспериментах были получены термопластичные смолообразные продукты от белого до темно-коричневого цвета [35].

Таблица 1 – Полимеризация изопрена (0.5 мл) при 20 °С в присутствии различных кислот Льюиса по данным работ [35]

Кислота Льюиса	Условия эксперимента			Характеристика полимера
	Количество кислоты Льюиса	Время, ч	Растворитель	
SnCl_4	2 капли	3	отс.	Светло-белая масса, растворимая в бензоле
SbCl_3	2 капли	0,5	отс.	Светло-желтая смола, растворимая в бензоле
	5 капель (20% р-р)	1	хлороформ	Оранжевая смола, растворимая в бензоле
SbCl_5	3 капли	1	отс.	Белая масса
FeCl_3	2 капли	48	отс.	Следы полимера
FeBr_3	2 капли	12	отс.	Темно-коричневый гель
AlCl_3	2 капли	24	отс.	Желтые хлопья, частично растворимые в бензоле

Впервые некоторые кинетические закономерности реакции катионной полимеризации изопрена были изучены в работах [36-41], на примере зависимостей скоростей реакции полимеризации изопрена от исходной концентрации мономера, катализатора и температуры. Установлено, что при полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы $\text{SnCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ с увеличением концентрации мономера, катализатора и температуры наблюдалось возрастание скорости процесса. Добавки хлористого водорода в реакционную смесь не вызывали существенного изменения скорости полимеризации изопрена, однако добавление в реакционную массу стирола значительно увеличивало общую скорость реакции [36-41].

Значительное количество работ по катионной полимеризации изопрена описано в обзоре Купера [42], в которых были проанализированы результаты по полимеризации изопрена в присутствии разнообразных кислот Льюиса в среде хлорированных растворителей при пониженных температурах

процесса (от -78°C до -20°C). Полимеры изопрена, полученные при данных условиях полимеризации, характеризовались пониженной ненасыщенностью и 1,4-*транс*-структурой ненасыщенной части полимерной цепи [42]. При невысокой степени превращения изопрена наблюдалось образование полностью растворимых низкомолекулярных полимеров, в тоже время как при более высоких конверсиях мономера были синтезированы сшитые нерастворимые полимеры [42].

Позднее Ричардсон в своей работе [43] рассмотрел влияние природы кислоты Льюиса в каталитических системах на микроструктуру полиизопрена. Ненасыщенность синтезированных полимеров изопрена находилась на уровне 50-80 мол.% от теоретической. На основании полученных данных была выдвинута гипотеза о протекании реакции внутримолекулярной циклизации в ходе катионной полимеризации изопрена, по схеме V:

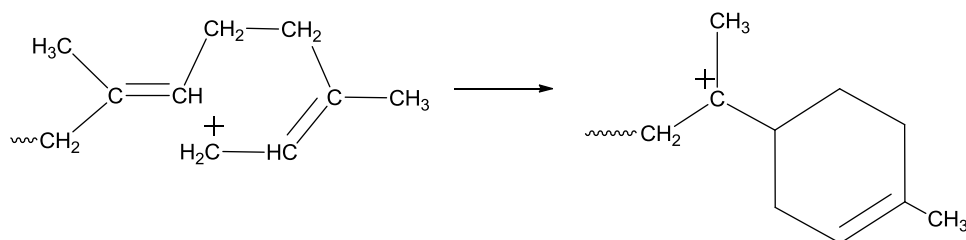


Схема V – Механизм реакции внутримолекулярной циклизации изопрена по данным работы [43]

В последующих работах [44, 45] была изучена катионная полимеризация изопрена в присутствии каталитической системы TiCl_4 –*трет*-бутилхлорид. Гипотеза по образованию полимеров изопрена с циклической структурой нашла подтверждение [44, 45].

Гейлорд с соавторами [46, 47] изучали реакцию катионной полимеризации изопрена под действием каталитических систем на основе SbCl_5 , TiCl_4 и PF_3 . При проведении полимеризации в среде нитробензола наблюдался высокий выход полиизопрена, в то время как при полимеризации изопрена в среде нитроэтана и ацетонитрила полимер изопрена не образуется.

В работе [48] описана реакция катионной полимеризации изопрена в присутствии $AlCl_3$ и $TiCl_4$. Полимеры, полученные в ходе реакции при использовании данных кислот Льюиса в каталитических системах, представляли собой каучукоподобные соединения. Определена микроструктура ненасыщенной части полимерной цепи для полиизопрена, синтезированного в присутствии $TiCl_4$, которая состояла на 38% из 1,4-*цис*-звеньев, 57% из 1,4-*транс*-звеньев и 5% из 3,4-звеньев [48].

1.2.5.2 Классические работы по катионной полимеризации изопрена

Во второй половине XX века в литературе опубликованы серии основополагающих статей, посвященных исследованию закономерностей процесса катионной полимеризации изопрена с применением новых физико-химических методов анализа: ИК-, 1H ЯМР-спектроскопии, новых методов определения молекулярных параметров полимера и т.д. [6, 43, 49-52]. Позднее данные работы в литературе получили название «классических» работ в данной области науки.

Было установлено, что мономерные звенья полиизопрена могут иметь четыре различные конфигурации в зависимости от расположения метильного заместителя и типа раскрытия двойных связей в процессе полимеризации (табл.2).

Таблица 2 – Структура мономерных звеньев полиизопрена.

Тип звена полиизопрена	Структурная формула
1,4- <i>цис</i> -звено	
1,4- <i>транс</i> -звено	

Продолжение таблицы 2.

1	2
1,2-звено	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{~~~~~H}_2\text{C} - \text{C} \text{~~~~~} \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$
3,4-звено	$\begin{array}{c} \text{~~~~~CH} - \text{CH}_2 \text{~~~~~} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \end{array}$

До разработки метода ИК-спектроскопии для определения микроструктуры полимеров изопрена использовали химические методы: озонирование, йодометрическое титрование, окисление надбензойной кислотой и др. [5, 6]. В работах [43, 49] впервые была определена микроструктура катионного полиизопрена методом ИК-спектроскопии (табл. 3).

В работе был сделан важный вывод об отсутствии 1,4-*цис*-структур в составе катионного полиизопрена. Во всех синтезированных образцах

Таблица 3 – Микроструктура и ненасыщенность (Н) полиизопрена, полученного методом катионной полимеризации при различной температуре (Т) и конверсии мономера (К) в присутствии каталитических систем на основе различных кислот Льюиса по данным работ [43, 49].

Кислота Льюиса	Т, °С	К, мас. %	Содержание звеньев, %				Н, %
			1,2-	3,4-	1,4- <i>цис</i> -	1,4- <i>транс</i> -	
BF ₃	+20	10	3.4	6.1	0	90.5	74.0
	+30	50	4.0	7.1	0	88.9	51.2
SnCl ₄	+30	50	3.9	5.7	0	90.4	50.2
	-20	50	4.3	4.0	0	91.7	79.8
	-45	50	6.1	5.1	0	88.8	82.3
	-78	50	7.2	5.6	0	87.0	74.2
AlCl ₃	-78	50	3.2	3.7	0	93.1	59.2

полиизопрена наблюдалась пониженная ненасыщенность (на уровне 50-80 мол.% от теоретической) [49].

Следует отметить, что при понижении температуры процесса наблюдалось некоторое уменьшение содержания 1,4-*транс*-звеньев в ненасыщенной части полимерной цепи полиизопрена. Таким образом, преимущественной структурой синтезированных полимеров изопрена являлись 1,4-*транс*-звенья с небольшим количеством 1,2- и 3,4-звеньев.

Интересные результаты эксперимента были отмечены в статье Кёсслера [50]. Впервые в данной работе изучили кинетические параметры реакции катионной полимеризации изопрена. В работе рассматривалась полимеризация изопрена в присутствии AlEtCl_2 в среде *n*-гептана при температурах от -18 до $+20$ °С или бензола при $+20$ °С. Так как для реакции полимеризации использовались тщательно очищенные реагенты, то, по мнению авторов работы [50], «...вода не входила в состав каталитического комплекса». Было обнаружено, что процесс катионной полимеризации изопрена в присутствии изучаемой каталитической системы проходил в два этапа (рис. 1).

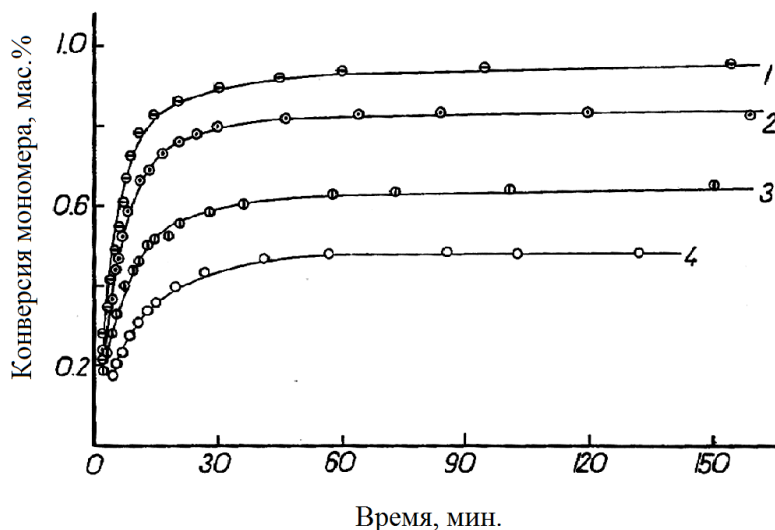


Рисунок 1 – Зависимость конверсии мономера от времени полимеризации при температуре процесса 20 °С (1), 13 °С (2), 0 °С (3) и -18 °С (4) по данным работы [50]. Условия полимеризации: $[\text{C}_5\text{H}_8]=1.27$ моль/л, $[\text{EtAlCl}_2]=2.5 \times 10^{-2}$ моль/л, 40 мл *n*-гептана.

На основании анализа конверсионных зависимостей, представленных на рис.1, видно, что начальный этап процесса характеризовался высокой скоростью полимеризации. С увеличением конверсии мономера наблюдалось снижение скорости полимеризации, и процесс практически прекращался. С ростом температуры процесса скорость полимеризации и выход полимера увеличивались (рис. 1). Синтезированные продукты представляли собой белые порошкообразные полимеры.

В работе [51] была изучена катионная полимеризация изопрена в среде *n*-гептана в присутствии каталитических систем на основе различных кислот Льюиса (AlBr_3 , AlCl_3 , EtAlCl_2 , TiCl_4 , SnCl_4).

В данной работе было также обнаружено две стадии процесса полимеризации изопрена при использовании каталитических систем на основе AlBr_3 , AlCl_3 и EtAlCl_2 . Как показано на рис. 2 процесс получения полиизопрена характеризуется наличием начальной быстрой стадии полимеризации, при этом происходило резкое увеличение конверсии мономера за первые 10-15 минут процесса. Далее следовал более медленный период процесса, когда полимеризация изопрена практически прекращалась (рис. 2, зависимости 1-3).

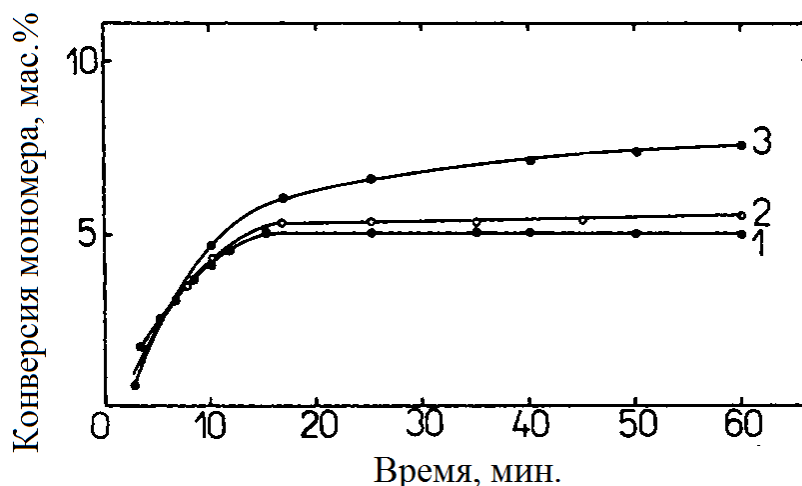


Рисунок 2 – Конверсионные зависимости процесса полимеризации изопрена в *n*-гептане при 21°C по данным работ [72] 1 – 0,7 ммоль $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$, $[\text{C}_5\text{H}_8]=0,8$ моль/л; 2– 0,8 ммоль AlCl_3 , $[\text{C}_5\text{H}_8]=0,8$ моль/л; 3 – 0,7 ммоль AlBr_3 , $[\text{C}_5\text{H}_8] = 0,4$ моль/л.

В табл.4 приведены данные по выходу и микроструктуре полиизопрена, синтезированного в присутствии различных каталитических систем.

Таблица 4 – Результаты полимеризации изопрена в *n*-гептане на различных каталитических системах, по данным работы [51].

Кислота Льюиса		Концентрация мономера, моль/л	Время, сек	Конверсия, мас. %	Содержание звеньев, %		
Тип	ммоль				1,4-	3,4-	1,2-
AlEtCl ₂	0.7	0.8	180	5	12	2	1
AlEtCl ₂	0.7	1.7	180	21	27	5	-
AlCl ₃	0.8	0.8	120	6	2	1	-
TiCl ₄	0.8	0.8	180	6	2	1	-
SnCl ₄	2.7	1.7	60	24	2	1	-

На основании данных табл. 4 авторы работы [51] предположили, что наиболее эффективной каталитической системой катионной полимеризации изопрена является система на основе AlEtCl₂, так как при ее использовании отмечались наиболее высокий выход полимера.

При исследовании микроструктуры полиизопрена, полученного под действием каталитической системы на основе AlBr₃ в ароматических растворителях, подтвердилось преобладание 1,4-структур в составе ненасыщенной части полиизопрена (табл. 4).

В работе [52] были приведены результаты измерений молекулярных масс (M_w) полиизопрена методом светорассеяния, а также ненасыщенности и содержания структурных звеньев полиизопрена, синтезированного в присутствии катионных каталитических систем на основе галогенидов и алкилгалогенидов алюминия, SnCl₄ и SbCl₃ (табл. 5).

Таблица 5 – Результаты полимеризации изопрена в среде ароматических растворителей по данным работы [52]. Условия полимеризации: 21°C, [C₅H₈]=1.0 моль/л, [кислота Льюиса]=1.0 ммоль, 50 мл растворителя, 60 мин

Кислота Льюиса	Растворитель	Выход, %	Содержание звеньев, %			M _w , г/моль	Ненасыщенность, %
			1,4- <i>цис</i> -	1,4- <i>транс</i> -	3,4-		
EtAlCl ₂	бензол	28.6	5	14	2	110000	22
	толуол	53.1	7	11	0,5	-	-
	<i>m</i> -ксилол	73.5	-	13	2	-	-

Продолжение таблицы 5.

1	2	3	4	5	6	7	8
AlCl ₃	бензол	58.8	5	9	2	80000	17
AlBr ₃	бензол	79.5	7	14	3	60000	25
AlBr ₃	толуол	91.3	3,8	8	0,5	-	26
SbCl ₃	толуол	11.8	8	10	2	-	-
SnCl ₄	бензол	26.5	8	2	2	-	-

На основании данных табл. 5 видно, что в строении полиизопрена, синтезированного на различных каталитических системах в среде ароматических растворителей, преобладают 1,4-*транс*-звенья. Кроме того, в структуре полиизопрена обнаружено значительное количество 1,4-*цис*-звеньев, что противоречит данным работ [43, 49].

Как уже отмечалось в разделе 1.2, природа растворителя оказывала существенное влияние на процесс катионной полимеризации ненасыщенных соединений. В случае применения в качестве растворителей ароматических углеводородов полимеризация изопрена осуществлялась с более высокой скоростью и выходом полимера по сравнению с процессом полимеризации в алифатическом растворителе (*n*-гептане) (табл. 4, табл. 5) [51, 52].

Одной из наиболее важных классических работ по изучению процесса катионной полимеризации изопрена является работа [53] в которой исследована полимеризация изопрена в присутствии каталитических систем TiCl₄-2-фенил-2-метоксипропан и TiCl₄-2-фенил-2-ацетилпропан. Данная работа имела практическую цель – получить новый тип термоэластопластов из жесткого блока циклизованного полиизопрена и эластичного блока полиизобутилена. Для получения жесткого блока полиизопрена проводили полимеризацию изопрена под действием вышеуказанных каталитических систем [53].

На основании анализа ИК- и ¹H ЯМР-спектров синтезированного полиизопрена (рис.3) была определена микроструктура ненасыщенной части полимерной цепи.

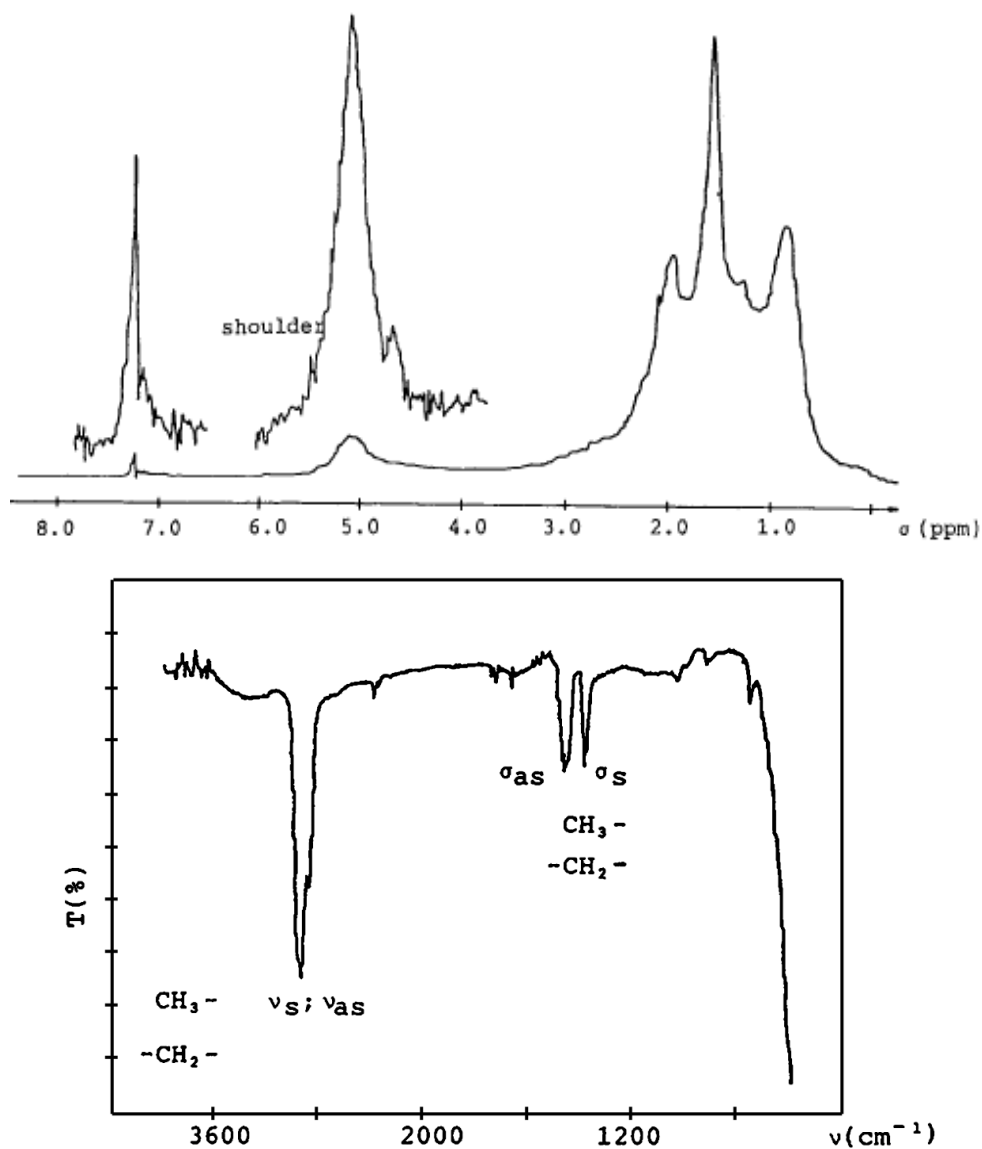


Рисунок 3 – ^1H ЯМР- и ИК-спектры полиизопрена, по данным работы [53].

В данной работе было выдвинуто предположение, что в ходе реакции катионной полимеризации изопрена образуются преимущественно 1,4-*транс*-структура и шестичленные циклические структуры, представленные на схеме VI:

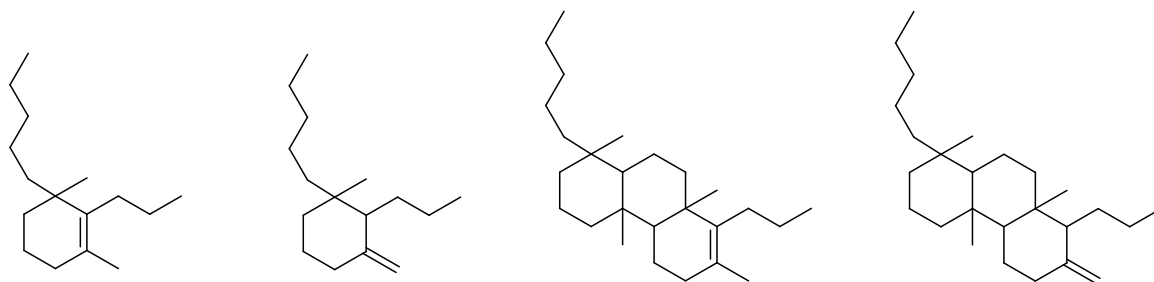


Схема VI – Структура моно- и трициклических структур в составе полиизопрена по данным работы [53].

Циклизация полиизопрена может быть вызвана атакой протонов двойных связей полимера на любом участке растущей цепи [53]. Образование моноциклических структур (схема VI) снижало первоначальный уровень ненасыщенности на 50% (одно кольцо для каждого двух мономерных звеньев полиизопрена). Циклизация заканчивалась элиминированием протона, который в дальнейшем приводил к образованию нового активного центра полимеризации [53]. Синтезированные полимеры изопрена представляли собой смолы, растворимые в четыреххлористом углероде или толуоле.

Таким образом, в классических работах по изучению катионной полимеризации изопрена было показано, что процесс полимеризации имеет нестационарный характер, а синтезированный полимер характеризуется преимущественно 1,4-*транс*-структурой и пониженной ненасыщенностью полимерной цепи. Уменьшение ненасыщенности полиизопрена объясняется протеканием реакции внутримолекулярной циклизации с формированием шестичленных циклических структур различного строения.

1.2.5.3 Современные тенденции катионной полимеризации изопрена

В последние годы количество научно-исследовательских работ в области катионной полимеризации изопрена существенно увеличилось [9, 10]. С развитием методов ЯМР-спектроскопии высокого разрешения в составе полиизопрена, синтезированного методом катионной полимеризации, удалось идентифицировать в 1,4-*транс*-структурах макромолекул различные типы присоединения звеньев мономера [9, 10]. В ряде работ с применением современных методов анализа молекулярных масс на жидкостном хроматографе были детально изучены закономерности формирования молекулярных характеристик полиизопрена.

В работе [54] была изучена катионная полимеризация изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4$ -трихлоруксусная кислота (CCl_3COOH). Реакция полимеризации изопрена характеризовалась двумя стадиями процесса: быстрой и медленной. Наиболее высокая скорость

полимеризации наблюдалась на начальной стадии реакции, затем, с ростом конверсии мономера, скорость процесса существенно уменьшалась. Причины уменьшения скорости процесса на второй стадии оставались дискуссионными [54]. Зависимость молекулярных параметров полиизопрена, синтезированного при различных исходных концентрациях и конверсиях мономера, представлена в табл. 6.

На основании данных табл. 6 видно, что при концентрации мономера равной 1.0 моль/л наблюдалось незначительное увеличение средних молекулярных масс (M_n и M_w) полиизопрена и его полидисперсности (M_w/M_n). Однако при использовании концентраций мономера на уровне от 4.0 до 8.0 моль/л наблюдалось скачкообразное увеличение среднemasсовой молекулярной массы и полидисперсности полиизопрена. Образование НФ в полиизопрене было обнаружено только при высоких концентрациях и конверсии мономера.

Таблица 6 – Зависимость конверсии мономера, содержания НФ и молекулярных параметров полимера от времени полимеризации при различной исходной концентрации мономера ($[C_5H_8]$), по данным работы [54]. $[TiCl_4]=1.0 \times 10^{-2}$ моль/л, хлороформ.

$[C_5H_8]$, моль/л	Время, мин	Конверсия мономера, мас. %	НФ, мас. %	Молекулярные параметры РФ полимера		
				$M_n \times 10^{-3}$, г/моль	$M_w \times 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
1.0	0.5	49.9	0	2.7	5.3	2.0
	10	64.9	0	3.0	7.0	2.3
	60	76.6	0	3.7	10.0	2.7
	1440	98.2	0	3.9	14.5	3.7
2.0	0.5	46.0	0	3.3	8.8	2.7
	6	57.4	0	4.0	17.2	4.3
	120	78.5	0	6.7	100.4	15.0
	1440	98.7	0	7.0	530.5	75.8
4.0	0.5	36.8	0	4.6	27.7	6.0
	5.0	49.2	0	9.5	387.0	40.7
	9.0	54.0	43.4	8.5	350.8	41.3
	120.0	98.0	75.4	1.8	15.5	8.6

Продолжение таблицы 6.

1	2	3	4	5	6	7
6.0	0.5	30.5	0	4.9	79.4	16.2
	5.0	39.6	0	5.7	306.4	53.8
	25.0	53.3	66.1	3.4	24.0	7.1
	1140.0	99.1	88.1	1.8	12.8	7.1
8.0	5.0	30.6	0	5.5	187.3	34.1
	7.5	33.2	0	5.5	421.4	76.6
	30.0	45.1	69.0	3.3	23.1	7.0
	180.0	61.0	77.1	2.7	7.2	2.7

Для определения молекулярных характеристик полиизопрена, синтезированного под действием каталитической системы $TiCl_4-CCl_3COOH$, использовался метод гель-проникающей хроматографии. Типичные хроматограммы полиизопрена представлены на рис.4.

Из данных рис. 4 видно, что при конверсии мономера 20.5 мас.% кривая ММР имеет мономодальный вид (рис. 4 кривая 1), что говорит об отсутствии высокомолекулярной фракции в составе полиизопрена. Начиная с конверсии мономера 30.6 мас.%, наблюдалось появление высокомолекулярной фракции в

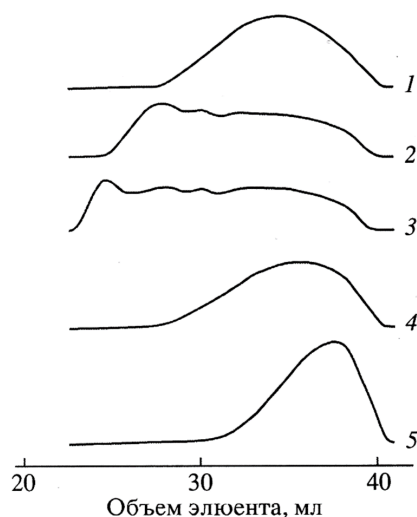


Рисунок 4 – Хроматограммы полиизопрена, синтезированного в присутствии каталитической системы $TiCl_4-CCl_3COOH$ при конверсии мономера 20.5 (1), 30.6 (2), 33.2 (3), 45.1 (4) и 61.0 мас.% (5) по данным работы [54]. $[C_5H_8]=8.0$ моль/л, $[TiCl_4]=1.0 \times 10^{-2}$ моль/л, $[CCl_3COOH]=2.0 \times 10^{-2}$ моль/л, $20^\circ C$, хлористый метилен.

полимерах изопрена (рис. 4 кривые 2 и 3). При дальнейшем росте конверсии мономера было отмечено формирование НФ в составе полимера (табл. 6) и сужение ММР растворимого полимера, по-видимому, за счет сшивки наиболее высокомолекулярных макромолекул (рис. 4, кривые 4 и 5).

В работе [55] исследовано влияние температуры на процесс полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4-CCl_3COOH$ (табл. 7). Независимо от температуры процесса с ростом конверсии мономера увеличивались значения средних молекулярных масс (табл. 7). При этом значения среднемассовой молекулярной массы в ряде случаев возрастали скачкообразно, что связано, как и в работе [54], с формированием в составе полимера высокомолекулярной разветвленной фракции. При уменьшении температуры процесса значения средних молекулярных масс возрастали, однако формирование нерастворимой фракции в полимере протекало при более низких конверсиях мономера (табл. 7). Наблюдаемые изменения молекулярных параметров авторы работы [55] объясняли протеканием

Таблица 7 – Зависимость содержания НФ и молекулярных параметров полиизопрена от его конверсии при различной температуре полимеризации, по данным работы [55]. $[C_5H_8]=4.0$ моль/л, $[TiCl_4]=1.0 \times 10^{-2}$ моль/л, $[CCl_3COOH]=2.0 \times 10^{-2}$ моль/л; хлористый метилен.

Температура, °С	Конверсия мономера, мас. %	Содержание НФ, мас. %	Молекулярные параметры РФ полиизопрена		
			$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
+60	36.4	0	3.1	8.8	2.8
	41.3	0	3.9	14.0	3.6
	73.6	0	5.0	64.9	13.0
	96.1	0	5.8	414.1	71.4
+40	36.0	0	3.3	9.2	2.8
	39.8	0	3.4	13.7	4.0
	57.7	0	5.3	313.5	58.8
	62.5	0	4.9	1588.2	318.7
	98.9	63.4	3.4	14.8	4.3

Продолжение таблицы 7.

1	2	3	4	5	6
-20	35.4	0	4.8	87.4	18.2
	42.3	0	5.8	654.6	113.5
	43.1	49.1	4.2	199.5	46.9
	49.7	79.6	3.0	17.1	5.7
-40	30.9	0	5.6	145.3	26.0
	34.7	0	7.1	1311.0	184.6
	36.5	65.0	3.6	98.9	27.5
	47.1	72.4	3.5	18.2	5.2

реакции передачи растущей цепи на полимер, которая приводила к формированию сначала высокомолекулярных разветвленных макромолекул, часть которых затем сшивалась с образованием нерастворимой фракции.

В работе [56] с использованием метода ^{13}C ЯМР-спектроскопии высокого разрешения была изучена микроструктура полиизопрена, синтезированного на каталитической системе TiCl_4 -трихлоруксусная кислота.

Было установлено, что в зависимости от условий процесса полимеризации изопрена, возможно образование различных типов присоединения звеньев мономера в 1,4-*транс*-структурах: регулярное присоединение звеньев по типу «голова-хвост» или инверсное присоединение звеньев по типу «голова-голова» или «хвост-хвост», которые представлены на схеме VII.

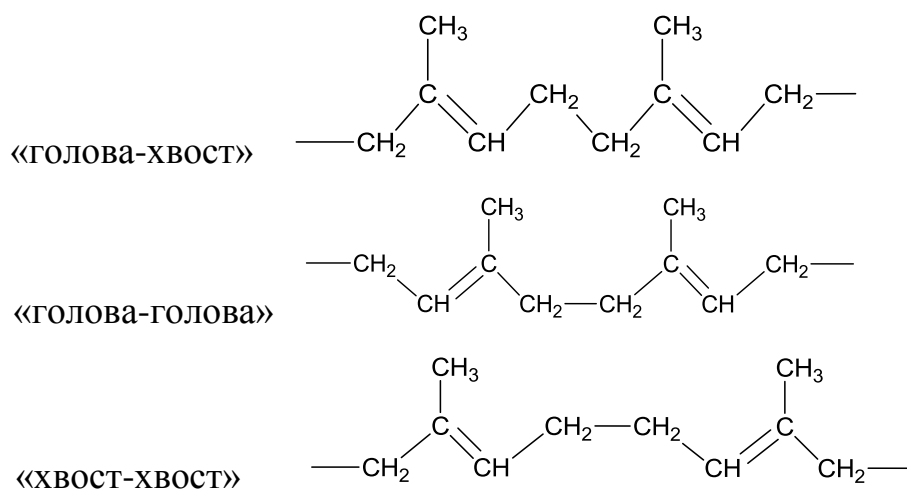


Схема VII – Типы присоединения 1,4-*транс*-звеньев в катионном полиизопрене, по данным работы [74].

Было показано, что доминирующей структурой в составе полиизопрена являются 1,4-*транс*-звенья регулярного и инверсного типов присоединения (схема VII). Также в полиизопрене обнаружено наличие некоторого количества 1,2-звеньев и 3,4-звеньев и полное отсутствие 1,4-*цис*-структур. Ненасыщенность в полиизопрене, определенная методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии, составляла 72 мас.% от теоретической [56].

В работе [57] была изучена катионная полимеризация изопрена в присутствии каталитической системы TiCl_4 -1-бром-3-метил-2-бутен (диметилаллил бромид, ДМАБ). В ходе реакции полимеризации были получены низкомолекулярные полимеры, молекулярные массы которых определялись с использованием нового метода MALDI-TOF масс-спектроскопии (рис. 5).

Конфигурации звеньев полиизопрена определялись с использованием ^1H ЯМР-спектроскопии (рис. 6).

На основании данных рис. 6 был сделан вывод, что полученный полиизопрен характеризуется наличием как 1,4-*цис*-, так и 1,4-*транс*-структур.

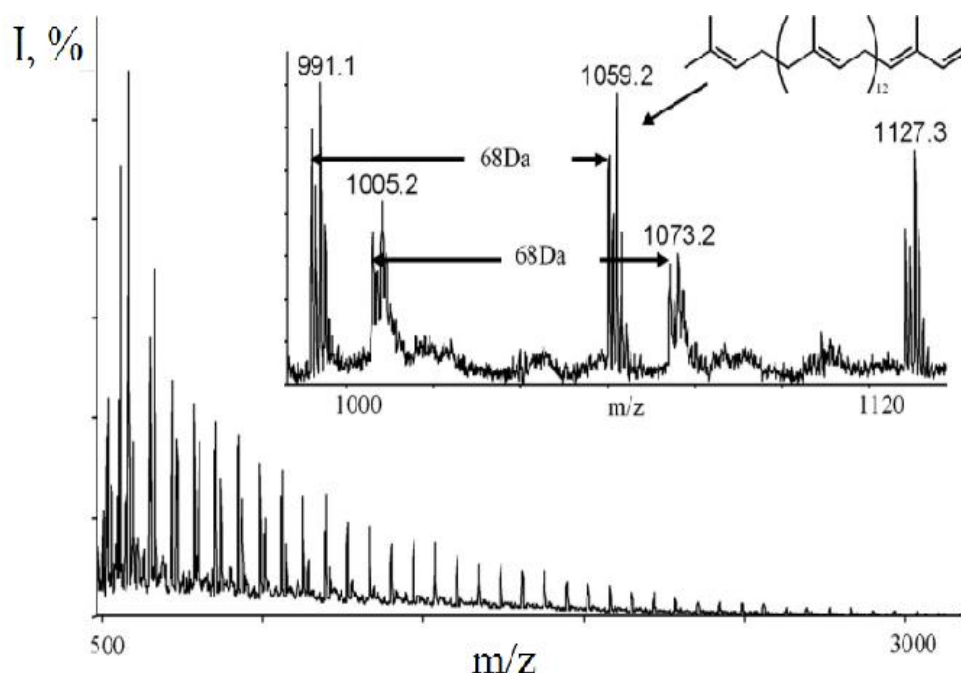


Рисунок 5 – MALDI-TOF масс-спектроскопия фракции полиизопрена с молекулярными массами от 500 до 3000, по данным работы [57].

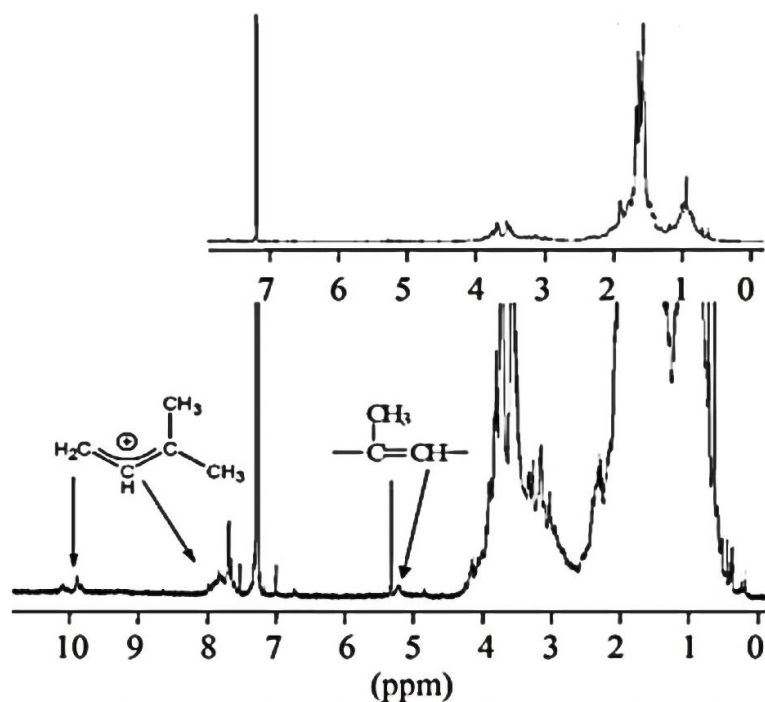


Рисунок 6 – ^1H ЯМР-спектр полиизопрена, синтезированного в присутствии каталитической системы TiCl_4 -ДМАБ, по данным работы [57].

Кроме того, авторы работы [57] предположили протекание реакции внутримолекулярной циклизации по схеме VIII.

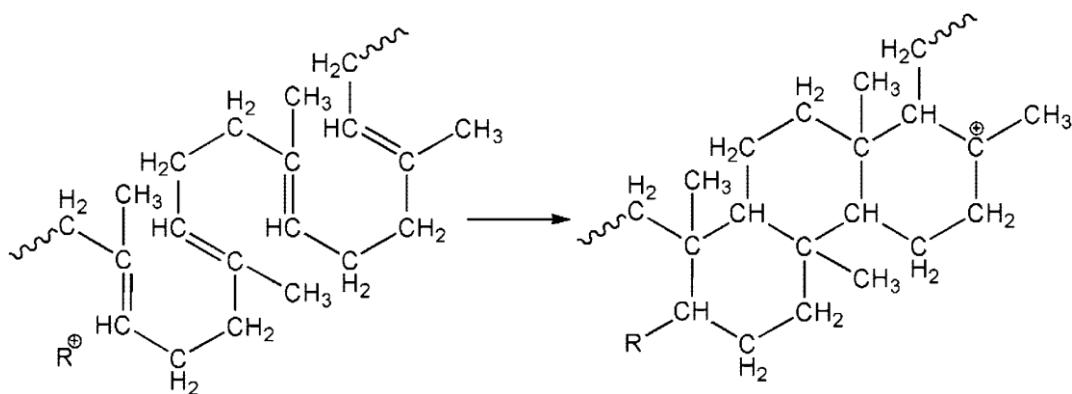


Схема VIII – Реакция циклизации в ходе катионной полимеризации изопрена под действием каталитической системы TiCl_4 -ДМАБ, по данным работы [57].

В работе [58] была рассмотрена катионная полимеризация изопрена под действием каталитических систем на основе TiCl_4 или $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ в сочетании с инициатором полимеризации – диметилаллиловым спиртом (ДМАС) при температуре процесса в интервале от -40°C до $+20^\circ\text{C}$. Микроструктура синтезированного полиизопрена определялась с помощью

метода ^{13}C ЯМР-спектроскопии (рис. 7). По результатам анализа ЯМР-спектров авторы работы [58] сделали вывод, что основной структурой ненасыщенной части полимерной цепи являются 1,4-*транс*-звенья полиизопрена, но также отмечено присутствие 1,4-*цис*-звеньев. В процессе катионной полимеризации возможно присутствие циклических структур полиизопрена, что подтверждается наличием сигналов в области 16-40 м.д. на ^{13}C ЯМР-спектрах полимера (рис. 7).

Для определения природы и концентрации концевых групп в макромолекулах полиизопрена применялся метод MALDI-TOF масс-спектропии (рис. 8). Был сделан вывод, что начальные звенья полимерных цепей представляют собой диметилаллильные группы.

В работе [59] была исследована катионная полимеризация изопрена в присутствии VOCl_3 . Отмечено, что реакция полимеризации изопрена характеризовалась высокой скоростью без дополнительного введения в систему

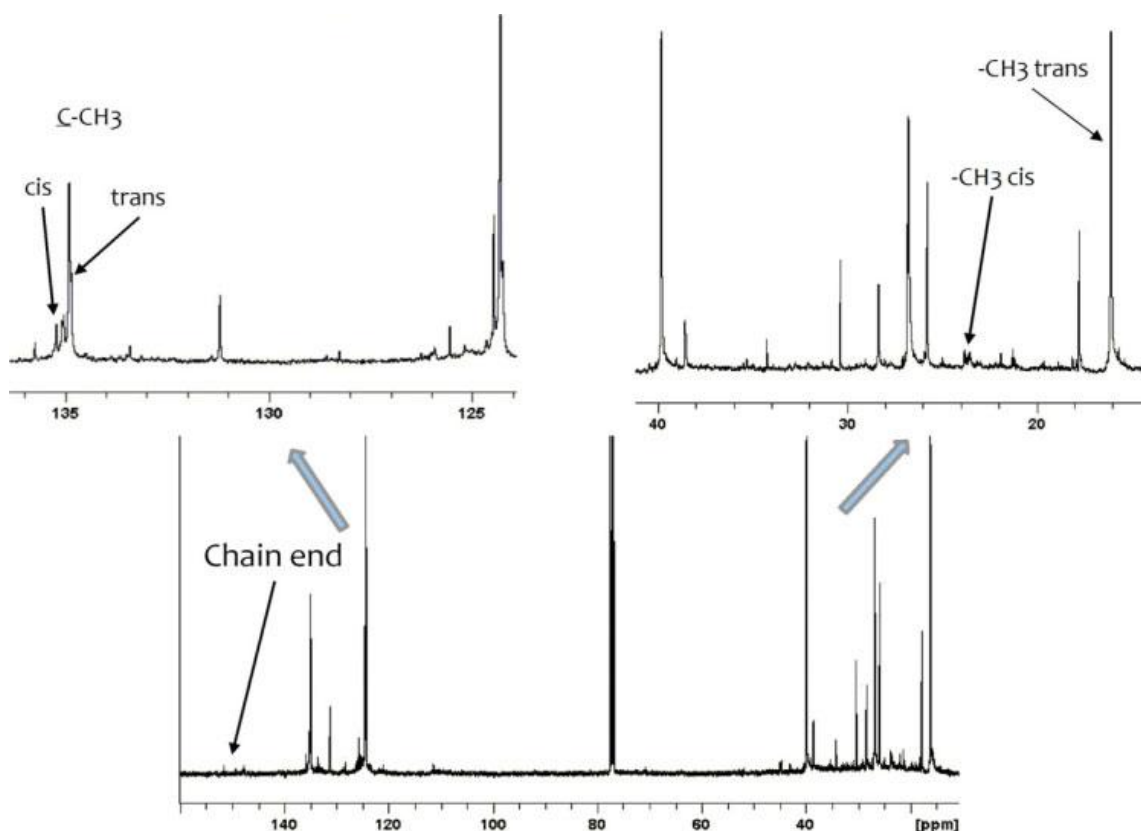


Рисунок 7 – ^{13}C ЯМР-спектры полиизопрена, синтезированного в присутствии каталитической системы на основе $\text{VF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ –ДМАС, по данным работы [58].

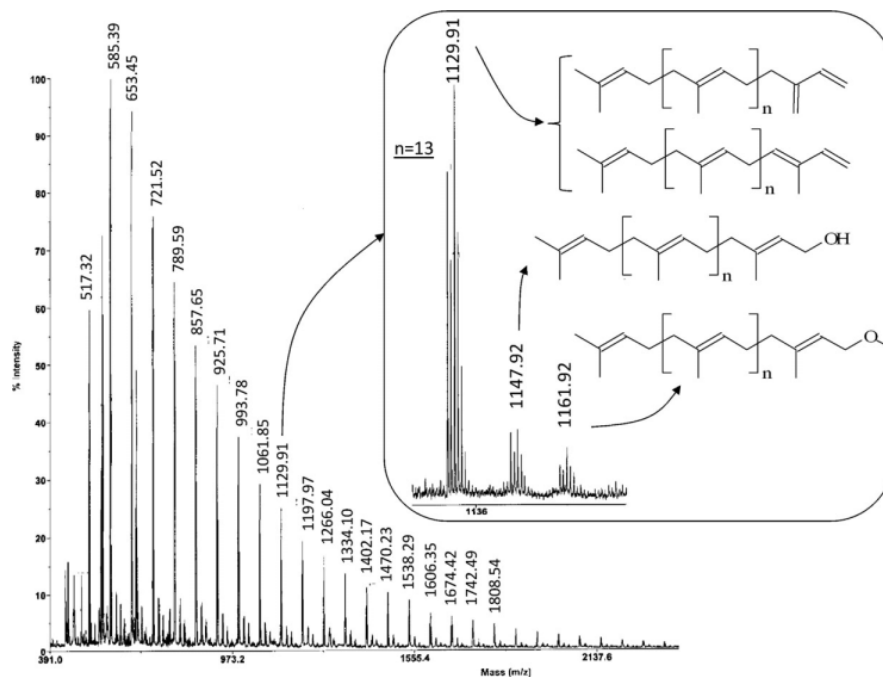


Рисунок 8 – MALDI-TOF масс-спектр полиизопрена, по данным работы [58].

протонодонорных соединений до глубоких конверсий мономера. Авторы работы [59] предположили, что инициаторами процесса полимеризации в данном случае являлись микропримеси воды и других протонодонорных соединений, которые невозможно удалить из состава каталитической системы, мономера и растворителя полимеризации. Введение в реакционную смесь инициатора полимеризации – CCl_3COOH , приводило к заметному уменьшению скорости полимеризации изопрена (рис.9). В этом состояло существенное

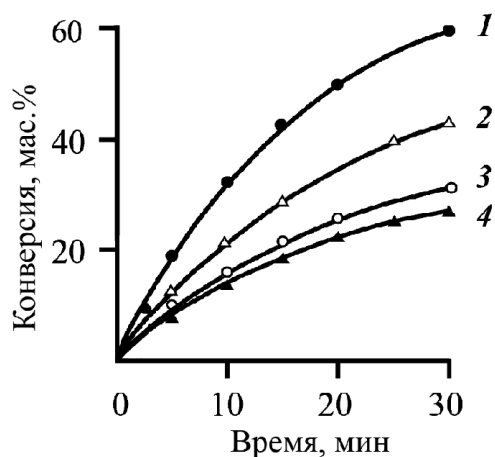


Рисунок 9 – Зависимость конверсии изопрена от времени полимеризации при мольном соотношении CCl_3COOH к VOCl_3 равном: 0 (1), 1 (2), 3 (3) и 5 (4). $[\text{C}_5\text{H}_8]=4.0$ моль/л, $[\text{VOCl}_3]=1.5 \times 10^{-2}$ моль/л, по данным работы [59].

отличие процесса катионной полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы на основе VOCl_3 от аналогичных под действием систем на основе галогенидов титана.

Кроме того, в работе [59] было подробно изучено влияние температуры на молекулярные характеристики полиизопрена, синтезированного под действием каталитической системы $\text{VOCl}_3\text{--CCl}_3\text{COOH}$ (табл. 8). При понижении температуры процесса, как и в случае титановых каталитических систем, происходило увеличение значений средних молекулярных масс полиизопрена и в ряде случаев отмечалось формирование НФ в составе полимера.

В последнее время большое внимание уделяется катионной полимеризации изопрена в присутствии каталитических систем на основе соединений бора. В случае использования эфирата трифторида бора без

Таблица 8 – Зависимость молекулярных параметров полиизопрена условий полимеризации, по данным работы [59].

Т, °С	Конверсия мономера, мас. %	НФ, мас. %	Молекулярные параметры полиизопрена		
			$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
+40	4.4	0	3.1	8.2	2.7
	10.3	0	3.5	14.1	4.0
	22.3	0	5.2	61.4	11.8
	52.6	0	5.3	259.6	49.0
	88.5	0	5.5	469.7	85.4
+20	5.9	0	4.6	21.9	4.8
	15.4	0	4.8	81.2	17.0
	30.4	0	5.8	216.1	37.3
	41.2	0	6.1	499.3	81.9
	72.4	13.5	5.2	>1000	>192.3
87.5	55.7	4.6	951.1	206.7	
-20	7.7	0	5.0	100.3	20.0
	16.9	0	5.4	224.5	41.6
	31.9	0	6.8	>1000	>147.1
	45.2	0	7.2	>1000	>138.9
	51.5	17.4	6.9	327.5	47.5
	62.4	71.7	4.4	201.3	45.8

Продолжение таблицы 8.

1	2	3	4	5	6
-75	4.9	0	7.8	>1000	>128.2
	12.8	13.2	6.2	635.5	102.5
	18.9	44.6	5.0	21.8	4.4
	21.5	88.5	4.0	9.1	2.3

дополнительных добавок протонодонорных инициаторов процесс полимеризации изопрена протекал с невысокой скоростью [60]. Нерастворимая фракция в составе полиизопрена не обнаружена даже при высокой конверсии мономера. На рис. 10 представлены хроматограммы полиизопрена, полученного под действием эфирата трифторида бора. При низких конверсиях мономера полиизопрен характеризовался мономодальным молекулярно-массовым распределением (рис. 10 зависимости 1 и 2).

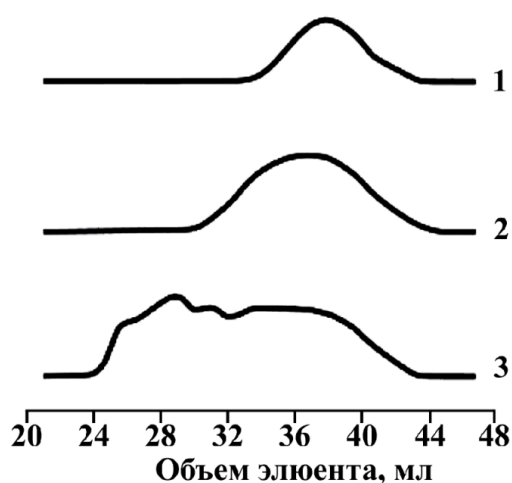


Рисунок 10 – Хроматограммы полиизопрена, синтезированного в среде хлористого метилена при конверсии мономера 5.9 (1), 58.5 (2), 92.4 (3) мас.%, по данным работы [60]. $[BF_3 \cdot O(Et)_2] = 1.0 \times 10^{-2}$ моль/л, $[C_5H_8] = 4.0$ моль/л, 20°C.

При увеличении выхода полимера до 92.4 мас.% в составе полиизопрена наблюдалось образование высокомолекулярной фракции (рис. 10 хроматограмма 3).

При добавлении в состав каталитической системы протонодонорного соединения – трихлоруксусной кислоты происходило заметное уменьшение

значений средних молекулярных масс [60]. При этом скорость реакции полимеризации изопрена увеличивалась с ростом концентрации CCl_3COOH в системе.

Замена кислоты Льюиса в каталитических системах на основе борсодержащих соединений приводила к изменению характера процесса полимеризации изопрена. Так, при полимеризации изопрена в присутствии системы $\text{B}(\text{C}_5\text{F}_6)_3$ –1-(4-метоксифенил)этанол 1-(4-МОФЭ) в среде различных растворителей было отмечено, что реакция полимеризации протекала в два этапа: быстрого и медленного (рис.11) [61].

По данным рис.11 отмечено, что скорость процесса катионной полимеризации изопрена при малых конверсиях изопрена (до уровня значений 25-30 мас.%) была чрезвычайно высока, а далее процесс протекал с низкой скоростью или практически прекращался [61]. Было отмечено, что

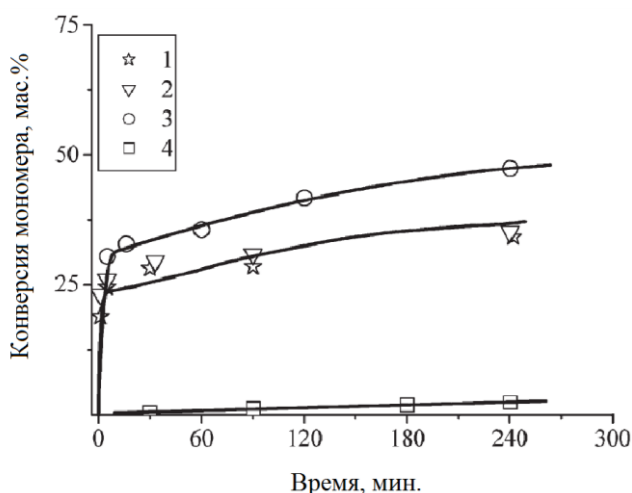


Рисунок 11 – Зависимость конверсии мономера от времени полимеризации изопрена под действием каталитической системы $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ –1-(4-МОФЭ), по данным работы [61]: $[1-(4-МОФЭ)] = 1.1 \times 10^{-2}$ моль/л; $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3] = 2.3 \times 10^{-2}$ моль/л; $[\text{C}_5\text{H}_8] = 1.67$ моль/л; хлористый метилен, температура: 20°C (1), 10°C (2), -30°C (3), -60°C (4).

уменьшение температуры полимеризации приводило к увеличению ненасыщенности полимера, которая находилась на уровне 71-97 мол.%.

В статье [62] описывается катионная полимеризация изопрена в присутствии каталитических систем $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ –производные диметилаллила: 2-метилбутен-3-ол-1 (1), 1-бром-3-метилбутен-2 (2), 1-хлор-3-метилбутен-2 (3).

При переходе от первого вида инициатора к последнему по данным эксперимента наблюдалось увеличение НФ в составе полимера и средних молекулярных масс полиизопрена при проведении реакции в любом из исследованных растворителей. Присоединение звеньев мономера в 1,4-*транс*-звеньях происходило по трем типам: «голова-голова», «голова-хвост» и «хвост-хвост». Однако высокая конверсия мономера была достигнута только при использовании в качестве инициатора полимеризации бромида и хлорида диметилаллила (табл. 9).

В работе [63] была изучена катионная полимеризация изопрена под действием каталитических систем на основе галогенидов цинка ($ZnCl_2$, $ZnBr_2$ или ZnI_2) в сочетании с инициатором полимеризации – трихлоруксусной кислотой.

Таблица 9 – Результаты катионной полимеризации изопрена под действием системы $B(C_6F_5)_3/1-(4MOФЭ)$ в различных растворителях, по данным работы [62]: $[B(C_6F_5)_3]=2.3 \times 10^{-2}$ М; $[C_5H_8]=1.67$ М; $[1-(4MOФЭ)]=1.1 \times 10^{-2}$ М; растворитель (α, α, α -трифтортолуол – ТФТ или CH_2Cl_2) 5 мл. Температура $-30^\circ C$.

Растворитель	Время, мин.	Конверсия, мас. %	1,4- <i>транс</i> -звенья, мол. %	Ненасыщенность, мол. %
CH_2Cl_2	360	30	94.0	72
ТФТ	2	82	93.4	63
ТФТ ^а	120	21	92.6	83
ТФТ ^{а,б}	360	26	92.6	88
CH_2Cl_2	15	16	93,2	71
CH_2Cl_2 ^б	30	11	94,1	74
CH_2Cl_2 ^г	30	38	93,8	61
ТФТ ^а	30	9	92,9	81
Суспензия ^д	138	51	96,4	97
Дисперсия ^д	142	39	96,2	99
Эмульсия ^д	141	30	96,7	97

^а – $[B(C_6F_5)_3]=1.0 \times 10^{-2}$ М, ^б – $[1-(4MOФЭ)]=2.3 \times 10^{-2}$ М, ^в – $[C_5H_8]=3.35$ М, ^г – $[C_5H_8]=0.8$ М, ^д – условия полимеризации: $[C_5H_8]=1.72$ М, $[B_9C_6F_5)_3]=4.7 \times 10^{-2}$, $[1-(4MOФЭ)]=1.86 \times 10^{-1}$. Температура $20^\circ C$.

Во всех случаях полученные полимеры, представляли собой полностью растворимые низкомолекулярные смолы. Ненасыщенность синтезированных полимеров при этом находилась на уровне 45-73 мол.%. Увеличение мольного соотношения CCl_3COOH к дибромиду цинка в каталитической системе приводило к повышению выхода полимера (рис. 12).

В табл. 10 представлены результаты по строению и ненасыщенности полиизопрена, синтезированного при различных температурах процесса.

На основании данных табл.10 было установлено, что доминирующей структурой в синтезированном полиизопрене являются 1,4-*транс*-звенья регулярного присоединения по типу «голова-хвост». В работе [63] упоминается о присутствии 1,4-*транс*-звеньев с другими типами присоединения: «голова-голова», «хвост-хвост». Ненасыщенность полиизопрена с ростом температуры процесса уменьшалась с 73-51 мол.% (табл. 10).

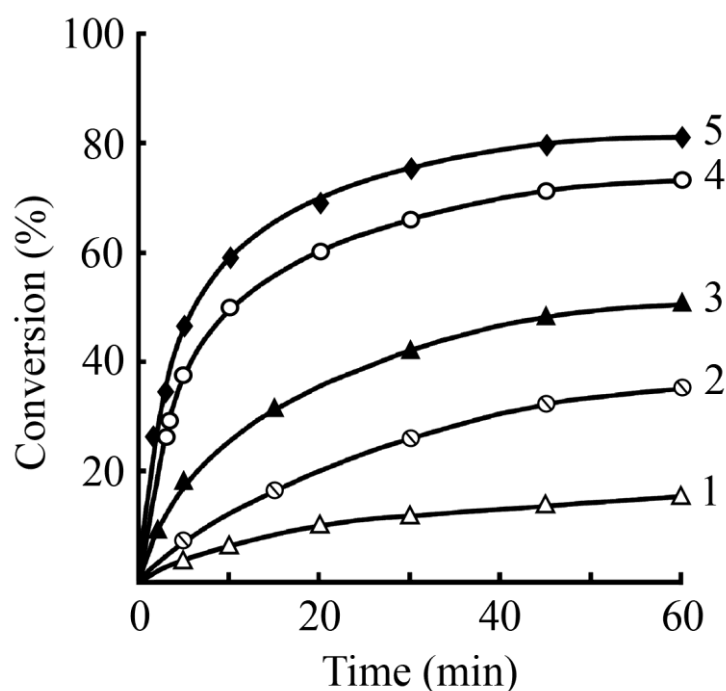


Рисунок 12 – Зависимость конверсии изопрена от времени полимеризации при мольном соотношении CCl_3COOH к ZnBr_2 0.5 (1); 2.0 (2); 5.0 (3); 10.0 (4); 20.0 (5), по данным работы [63]: $[\text{C}_5\text{H}_8]=2.0$ моль/л; $[\text{ZnBr}_2]=5.0 \times 10^{-3}$ моль/л; $[\text{Et}_2\text{O}]=4.5 \times 10^{-2}$ моль/л.

Таблица 10 – Ненасыщенность (Н) и микроструктура полиизопрена, синтезированного на каталитической системе ZnX_2-CCl_3COOH , по данным работы [63]. $[C_5H_8]=2,0$ моль/л, $[CCl_3COOH]=5,0 \times 10^{-2}$ моль/л; $[ZnX_2]=5,0 \times 10^{-3}$ моль/л, $[Et_2O]=3,9 \times 10^{-2}$ моль/л для $ZnCl_2$ и $[Et_2O]=4,5 \times 10^{-2}$ моль/л для $ZnBr_2$

ZnX_2	Температура, °С	Конверсия, мас.%	Микроструктура полиизопрена, мол. %				Н, мол. %
			1,4- <i>транс</i> -		1,2- звенья	3,4- звенья	
			Г-Х	Х-Х			
$ZnCl_2$	-15	23.4	64	28	4	4	73
		45.8	65	26	4	5	64
		70.2	66	26	4	4	54
		12.6	65	27	4	4	69
	20	43.1	65	26	4	4	59
		92.4	-	-	-	-	49
		40	40.4	64	27	4	5
60	43.8	66	25	4	5	52	
$ZnBr_2$	-15	25.7	66	25	4	5	69
		56.2	63	27	4	6	63
		81.6	51	27	4	5	51
	20	55.7	61	26	4	5	61
	40	58.3	54	28	4	4	54
	60	54.3	52	28	4	5	52

В работе [64] была изучена катионная полимеризация изопрена под действием каталитических систем $V(C_6F_5)_3-C_6H_5C(CH_3)_2Cl$ и $TiCl_4-C_6H_5C(CH_3)_2OCH_3$ в полярных растворителях. При 20°C процесс полимеризации изопрена характеризовался высокой начальной скоростью. Продуктами реакции полимеризации являлись низкомолекулярные полимеры с невысокими значениями средних молекулярных масс. В составе ненасыщенной части цепи полимера преобладала 1,4-*транс*-структура с различными типами присоединения звеньев. Несмотря на то, что в систему вводили «ловушки» протонов (2,6-*трет*-бутилпиридин), ненасыщенность в процессе реакции уменьшилась, что говорило, по мнению авторов работы [64], о формировании разветвленных структур полиизопрена и протекании реакции внутримолекулярной циклизации.

При полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы

$\text{TiCl}_4\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ с понижением температуры заметно увеличивались значения средних молекулярных масс макромолекул, и наблюдалось уменьшение ненасыщенности синтезированных полимеров изопрена. Как отмечали авторы работы [64], это связано с протеканием реакции внутримолекулярной циклизации с образованием циклических структур в полиизопрене.

1.3 Заключение

Таким образом, в настоящее время накоплен обширный материал по исследованию процесса катионной полимеризации изопрена. Из литературных данных можно сделать вывод, что катионная полимеризация изопрена протекает под действием различных каталитических систем, состоящих из разнообразных кислот Льюиса (TiCl_4 , SnCl_4 , AlCl_3 , AlRCl_2 , BF_3 , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ и т.д.) в сочетании с протонодонорными инициаторами. Процесс полимеризации изопрена имеет нестационарный характер, скорость полимеризации, как правило, возрастает с увеличением температуры процесса. Синтезированные полимеры изопрена характеризуются невысокой среднечисленной молекулярной массой и широкой полидисперсностью. Кроме того, при глубоких степенях превращения мономера в составе полимера наряду с растворимым полимером могут образовываться нерастворимые сшитые продукты.

Одной из наиболее сложных проблем, возникающих при синтезе катионного полиизопрена, является задача получения полностью растворимого полимера с заданными молекулярными характеристиками.

На основе анализа литературных данных можно сделать вывод, что одной из наиболее перспективных каталитических систем являются катализаторы на основе тетрахлорида титана. Данная кислота Льюиса является жидкостью с высокой температурой кипения, которую технически удобно дозировать при приготовлении растворов катализатора при промышленном производстве.

Недостатком каталитической системы на основе тетрахлорида титана является сложность регулирования молекулярных характеристик полиизопрена в ходе реакции катионной полимеризации. Например, как показано в литературном обзоре, при использовании каталитических систем на основе TiCl_4 в сочетании с протонодонорными инициаторами (CCl_3COOH) уже при невысоких степенях превращения изопрена в составе полимера наблюдается формирование разветвленных и сшитых фракций.

В этой связи поиск новых высокоэффективных каталитических систем на основе TiCl_4 является актуальным и своевременным.

1. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [65] было показано, что каталитическая система $TiCl_4$ -*трет*-бутилхлорид (*t*-BuCl) является высокоэффективной для процесса катионной полимеризации 1,3-пентадиена. В настоящей работе данная каталитическая система была использована для процесса катионной полимеризации изопрена. В работе были изучены кинетические закономерности катионной полимеризации изопрена, зависимости молекулярных характеристик образующегося полимера от условий полимеризации. Кроме того, подробно исследовано строение макромолекулярной цепи полиизопрена, синтезированного на каталитической системе $TiCl_4$ -*t*-BuCl, включая микроструктуру полимерной цепи, а также строение начальных и концевых звеньев макромолекул полиизопрена.

2.1 Кинетические закономерности полимеризации изопрена под действием каталитической системы $TiCl_4$ -*t*-BuCl

Установлено, что при полимеризации изопрена под действием каталитической системы $TiCl_4$ -*t*-BuCl скорость полимеризации и выход полимера в значительной мере определяется мольным соотношением компонентов в каталитической системе (рис. 13, рис. 14).

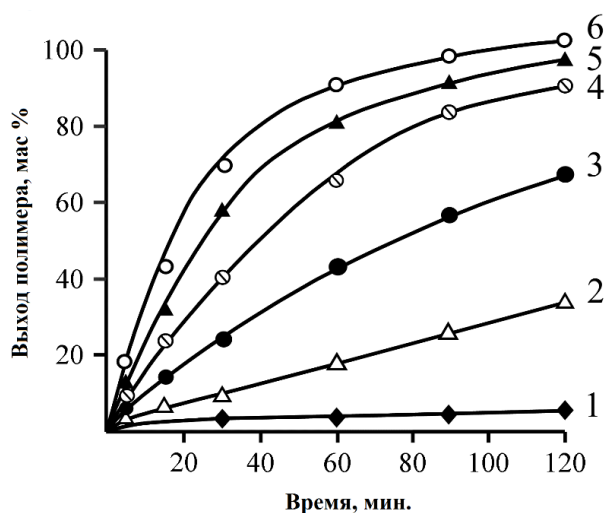


Рисунок 13 – Зависимость выхода полимера от продолжительности процесса полимеризации изопрена в хлористом метиле при $20^{\circ}C$ и мольном соотношении *t*-BuCl к $TiCl_4$, равном 0 (1), 5 (2), 20 (3), 50 (4), 100 (5) и 300 (6): $[C_5H_8]=4.0$ моль/л, $[TiCl_4]=1.5 \times 10^{-2}$ моль/л.

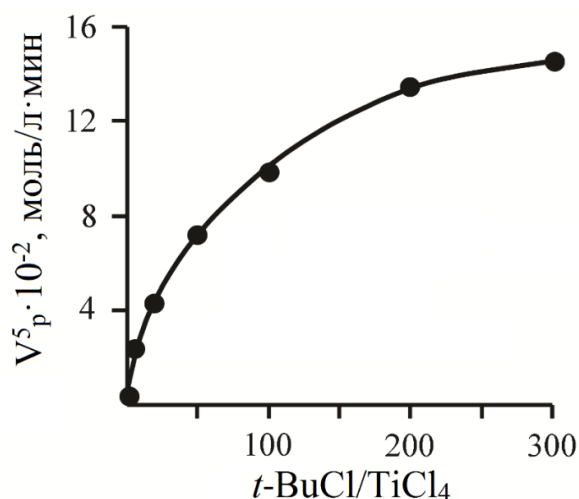


Рисунок 14 – Зависимость начальной скорости полимеризации изопрена (V_p^5 – скорость за первых 5 минут процесса) от мольного соотношения $t\text{-BuCl}$ к TiCl_4 в системе. Условия полимеризации на рис. 13.

Полимеризация изопрена под действием TiCl_4 без добавок инициатора ($t\text{-BuCl}$) протекает с чрезвычайно низкой скоростью (рис. 13 зависимость 1). В данном случае инициаторами полимеризации, по-видимому, выступают «неконтролируемые» микропримеси воды и других протонодонорных соединений, которые невозможно удалить из реакционной массы при самой тщательной осушке и очистке реагентов [9, 10]. С ростом содержания *трет*-бутилхлорида скорость полимеризации изопрена и выход полимера плавно увеличивается (рис. 13 зависимости 2-6, рис. 14).

Характерной особенностью исследуемого процесса полимеризации является сохранение первого порядка реакции по мономеру вплоть до глубоких конверсий изопрена. Об этом свидетельствует прямолинейная зависимость полулогарифмических анаморфоз конверсионных кривых от времени процесса (рис. 15).

Установлено, что скорость полимеризации изопрена с увеличением температуры уменьшается независимо от мольного соотношения компонентов каталитической системы (рис. 16, рис. 17). Для катионной полимеризации изопрена такая зависимость обнаружена впервые. Как правило, скорость полимеризации изопрена в присутствии каталитических систем на основе галогенидов алюминия, ванадия, цинка и бора с увеличением

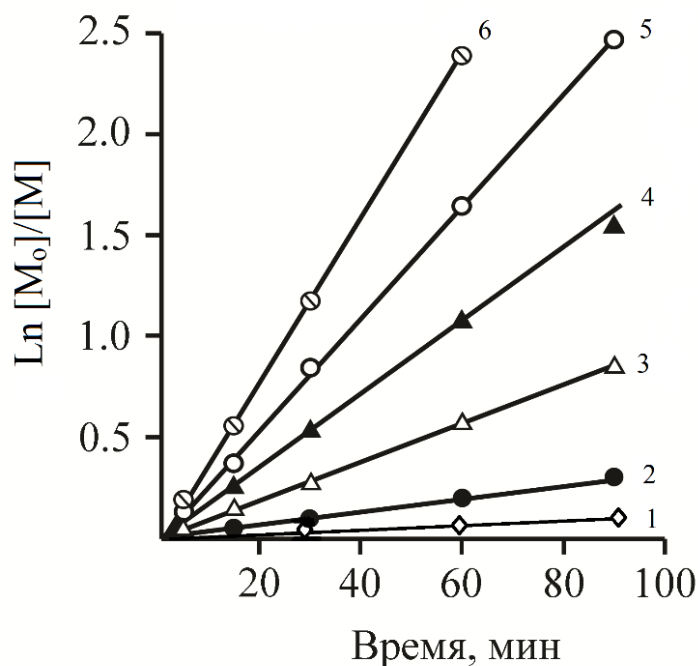


Рисунок 15 – Зависимость $\text{Ln } [M_0]/[M]$ от продолжительности полимеризации изопрена в хлористом метиле при 20°C при мольном соотношении $t\text{-BuCl}$ к TiCl_4 , равном 0 (1), 5 (2), 20 (3), 50 (4), 100 (5), 300 (6). Условия полимеризации на рис. 13. $[M_0]$ –начальная, $[M]$ –текущая концентрация мономера.

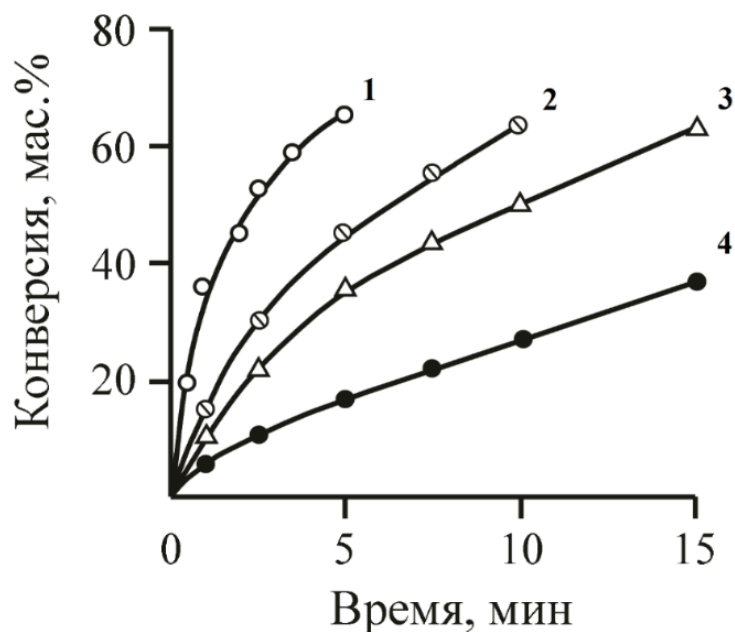


Рисунок 16 – Конверсионные зависимости процесса полимеризации изопрена в хлористом метиле на каталитической системе TiCl_4 – $t\text{-BuCl}$ при температуре полимеризации -78°C (1), -40°C (2), -20°C (3) и $+40^\circ\text{C}$ (4): $[\text{C}_5\text{H}_8]=4.0$ моль/л, $[\text{TiCl}_4]=1.5 \times 10^{-2}$ моль/л, $t\text{-BuCl}/\text{TiCl}_4=300$.

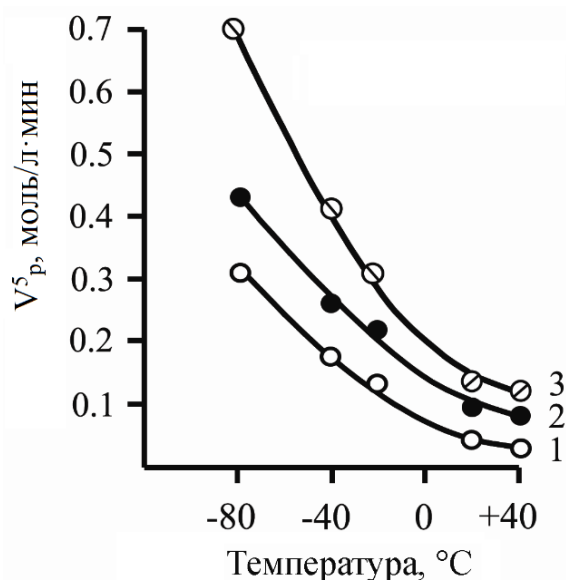


Рисунок 17 – Зависимость скорости полимеризации изопрена в хлористом метиле от температуры процесса при мольном соотношении $t\text{-BuCl}$ к TiCl_4 , равном 20 (1), 100 (2) и 300 (3): $[\text{C}_5\text{H}_8]=4.0$ моль/л, $[\text{TiCl}_4]=1.5 \times 10^{-2}$ моль/л.

температуры возрастает [50, 59, 60, 63].

Важно отметить, что первый порядок реакции полимеризации по мономеру сохраняется во всем исследованном интервале температур процесса, о чем свидетельствует прямолинейная зависимость полулогарифмических анаморфоз конверсионных кривых (рис. 18).

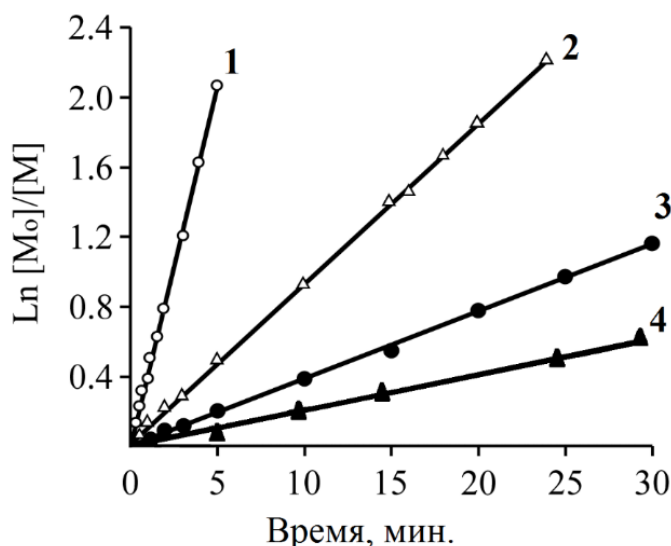


Рисунок 18 – Зависимость $\text{Ln } [M_0]/[M]$ от продолжительности полимеризации изопрена в хлористом метиле при температуре полимеризации -78°C (1), -40°C (2), -20°C (3) и $+40^\circ\text{C}$ (4). $[\text{C}_5\text{H}_8]=4.0$ моль/л, $[\text{TiCl}_4]=1.5 \times 10^{-2}$ моль/л, $t\text{-BuCl}/\text{TiCl}_4=300$.

2.2 Закономерности формирования молекулярных характеристик полиизопрена в ходе полимеризации.

Зависимость значений средних молекулярных масс и полидисперсности полиизопрена, а также содержания нерастворимой фракции (НФ) в полимере от соотношения компонентов в каталитической системе представлены в табл. 11.

Таблица 11 – молекулярные параметры полиизопрена, синтезированного при различном мольном соотношении *t*-BuCl к TiCl₄, 20°C, [C₅H₈]=4.0 моль/л; [TiCl₄]=1.5×10⁻² моль/л; хлористый метилен.

<i>t</i> -BuCl, TiCl ₄	Время, мин	Конверсия, мас. %	НФ, мас. %	Молекулярные параметры полиизопрена		
				M _n ·10 ⁻³ , г/моль	M _w ·10 ⁻³ , г/моль	M _w /M _n
0	240.0	10.4	0	3.4	117.8	34.7
	1440.0	32.8	6.5	2.4	44.0	18.3
	4320.0	42.4	13.7	2.2	29.7	13.5
5.0	120.0	34.2	0	1.7	8.4	4.9
	240.0	57.0	0	2.4	17.5	7.3
	1440.0	97.3	36.9	2.2	31.3	14.2
	2160.0	100.0	45.5	2.0	18.1	9.1
20.0	30.0	22.7	0	1.7	8.0	4.7
	120.0	70.2	0	2.2	15.0	6.8
	240.0	92.5	0	3.0	64.0	21.3
	1440.0	99.2	0	3.1	101.1	32.6
100	5.0	12.4	0	1.5	6.2	4.1
	15.0	31.1	0	1.5	6.4	4.3
	30.0	57.6	0	1.6	6.9	4.3
	240.0	99.6	0	2.2	12.9	5.9

При отсутствии инициатора полимеризации (*t*-BuCl) в реакционной массе образующийся полиизопрен характеризуется широкой полидисперсностью (M_w/M_n=34.7). Кроме того, в составе полимера уже при относительно низкой конверсии изопрена (на уровне 30 мас.%) образуется нерастворимая фракция (табл. 11), доля которой возрастает при увеличении конверсии мономера.

При неизменном соотношении $t\text{-BuCl}$ к TiCl_4 значения средних молекулярных масс и полидисперсности полимера увеличиваются с ростом конверсии мономера (табл. 11)

По данным работ [54, 60, 65] увеличение значений M_w и M_w/M_n полидиенов в ходе катионной полимеризации связано с реакцией передачи растущей цепи на полимер, которая приводит к формированию разветвленных макромолекул с относительно высокими молекулярными массами. Очевидно, что такая реакция протекает и в ходе катионной полимеризации изопрена под действием каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{-}t\text{-BuCl}$.

При увеличении мольного соотношения $t\text{-BuCl}$ к TiCl_4 значения средних молекулярных масс уменьшаются (табл. 11, рис. 19) при условии сравнения молекулярных масс полимеров, синтезированного при одинаковой конверсии мономера. Это позволяет предположить, что $t\text{-BuCl}$ играет роль агента ограничения роста полимерной цепи в ходе катионной полимеризации изопрена.

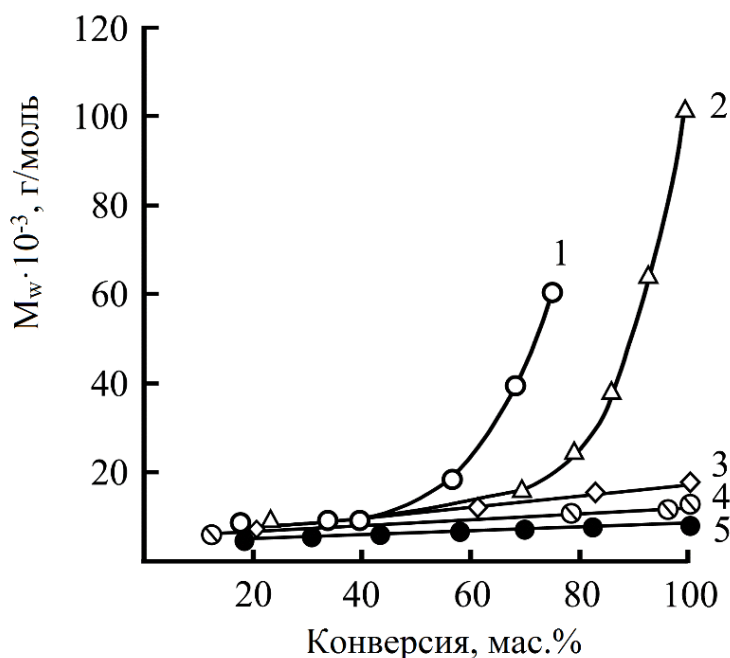


Рисунок 19 – Зависимость среднемассовой молекулярной массы полиизопрена от конверсии мономера при мольном соотношении $t\text{-BuCl}/\text{TiCl}_4$ равном 5.0 (1), 20.0 (2), 50.0 (3), 100.0 (4) и 300.0 (5): $[\text{C}_5\text{H}_8]=4.0$ М, $[\text{TiCl}_4]=1.5 \times 10^{-2}$ М, 20°C .

В табл. 12 представлены зависимости молекулярных параметров полимера, синтезированного при различных температурах процесса и при постоянном соотношении инициатора к кислоте Льюиса.

Таблица 12 – молекулярные параметры полиизопрена, синтезированного при различной температуре полимеризации. $t\text{-BuCl/TiCl}_4=300$, $[\text{C}_5\text{H}_8]=4.0$ моль/л, $[\text{TiCl}_4]=1.5 \times 10^{-2}$ моль/л, хлористый метилен.

Температура, °С	Время, мин	Конверсия, мас. %	НФ, мас. %	Молекулярные параметры полиизопрена		
				$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
+20	5.0	18.0	0	1.4	5.1	3.6
	15.0	42.8	0	1.7	7.0	4.1
	30.0	68.9	0	1.7	8.1	4.8
	120.0	99.8	0	1.9	9.2	4.8
-20	1.0	11.7	0	3.1	11.6	3.7
	2.0	19.6	0	3.1	11.7	3.8
	5.0	38.6	0	3.2	16.1	5.0
	10.0	60.4	0	3.8	38.7	10.2
	16.0	77.0	0	5.1	130.5	25.6
	18.0	80.8	18.3	3.9	69.5	17.8
-78	0.25	13.3	0	7.2	19.6	2.7
	0.75	26.5	0	8.2	40.2	4.9
	1.0	32.3	0	8.7	64.1	7.4
	1.25	40.7	0	9.7	187.8	19.4
	1.5	47.5	27.1	6.2	123.3	19.9
	5.0	87.6	62.9	2.2	8.1	3.7

Как видно из табл. 12 ранее обнаруженная тенденция к увеличению значений средних молекулярных масс и полидисперсности с ростом конверсии мономера сохраняется и при отрицательных температурах полимеризации (табл. 12, рис. 20 и 21). Следует отметить, что при понижении температуры полимеризации при высоких конверсиях мономера в составе полиизопрена в ряде случаев обнаружено образование нерастворимой фракции (табл. 12).

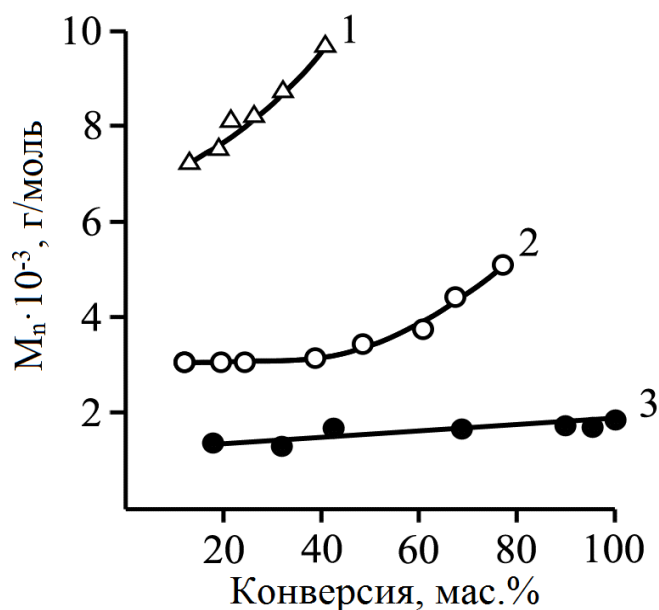


Рисунок 20 – Зависимость среднечисленной молекулярной массы (M_n) полиизопрена от конверсии мономера при температуре процесса -78°C (1), -20°C (2) и 20°C (3): $t\text{-BuCl/TiCl}_4=300$, $[\text{C}_5\text{H}_8]=4.0$ моль/л, $[\text{TiCl}_4]=1.5 \times 10^{-2}$ моль/л.

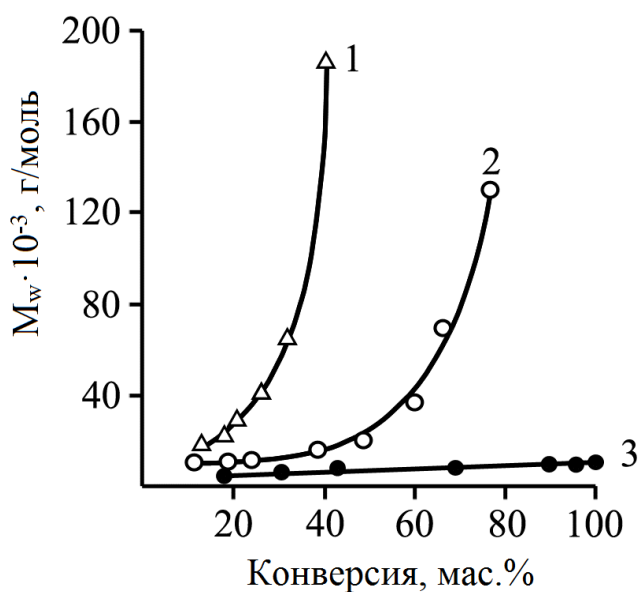


Рисунок 21 – Зависимость среднемассовой молекулярной массы (M_w) полиизопрена от конверсии мономера при температуре процесса -78°C (1), -20°C (2) и 20°C (3): $t\text{-BuCl/TiCl}_4=300$, $[\text{C}_5\text{H}_8]=4.0$ моль/л, $[\text{TiCl}_4]=1.5 \times 10^{-2}$ моль/л.

На рисунке 22 представлены хроматограммы полиизопрена, синтезированного на каталитической системе $\text{TiCl}_4\text{-}t\text{-BuCl}$ при температуре -78°C и различных конверсиях мономера.

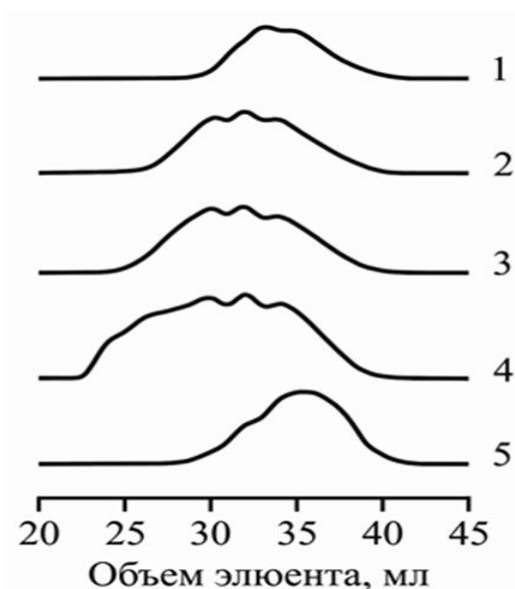


Рисунок 22 – Хроматограммы полиизопрена синтезированного при -78°C и конверсии изопрена: 13.3 (1), 26.5 (2), 32.3 (3), 40.7 (4) и 87.6 (5) мас.%, $t\text{-BuCl/TiCl}_4=300$, $[\text{C}_5\text{H}_8]=4.0$ моль/л, $[\text{TiCl}_4]=1.5 \times 10^{-2}$ моль/л.

Как видно из данных рис. 22 при низкой конверсии мономера синтезированный полиизопрен характеризуется относительно узкой полидисперсностью (табл. 12, рис. 22 зависимость 1). С ростом конверсии изопрена доля высокомолекулярных фракций в составе полимера возрастает (рис. 22 хроматограммы 2-4), что ведет к увеличению значений полидисперсности полиизопрена (табл. 12). С момента формирования НФ в полимере молекулярные параметры полимера, находящегося в растворимой фракции (РФ), значительно уменьшаются (табл. 12, рис. 22 зависимость 5). Это происходит, по-видимому, благодаря сшивки наиболее высокомолекулярных макромолекул, которые формируют НФ в полиизопрене (табл. 12).

Таким образом, регулирование молекулярных характеристик полиизопрена достигается за счет изменения соотношения $t\text{-BuCl}$ к TiCl_4 в системе и варьирования температуры процесса полимеризации. Для увеличения значений средних молекулярных масс и полидисперсности необходимо уменьшать мольное соотношение $t\text{-BuCl}$ к TiCl_4 и температуру процесса полимеризации, при этом такие изменения условий полимеризации должны обеспечить образование полностью растворимого полимера во всем

интервале конверсий мономера (табл. 11 и 12). Для получения полимеров с низкими молекулярными массами следует увеличить соотношение $t\text{-BuCl}$ к TiCl_4 в системе и температуру полимеризации изопрена.

2.3 Строение полимерной цепи полиизопрена, синтезированного на каталитической системе $\text{TiCl}_4\text{-}t\text{-BuCl}$.

На рисунке 23 представлен типичный ^{13}C ЯМР спектр полиизопрена, синтезированного на каталитической системе $\text{TiCl}_4\text{-}t\text{-BuCl}$.

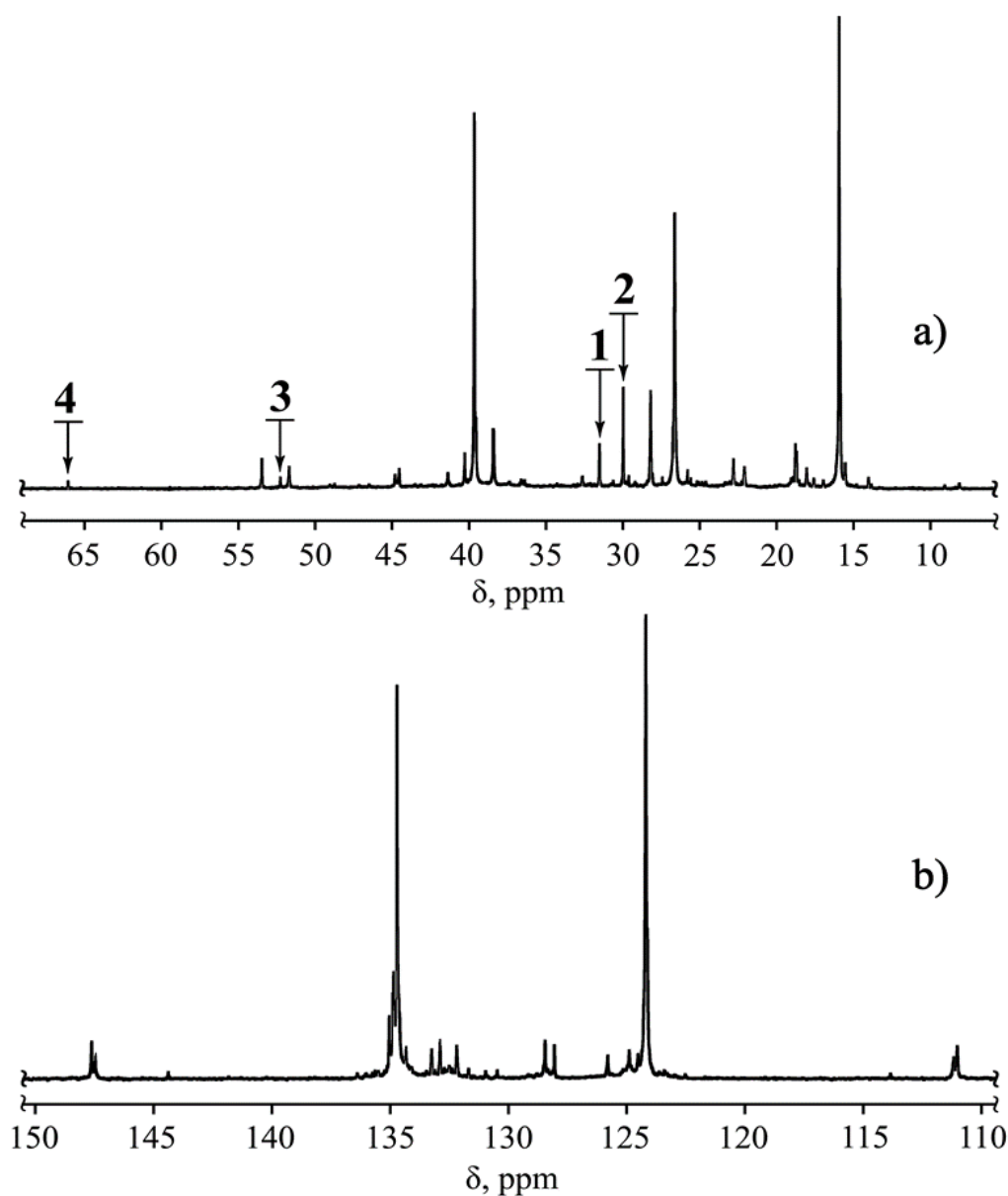


Рисунок 23 – Алифатическая (а) и олефиновая (б) области ^{13}C ЯМР спектра полиизопрена, синтезированного при -78°C и конверсии мономера 13.3 мас%.

Цифрами на рисунке а) обозначены характеристические сигналы атомов углерода начальных и конечных звеньев (см. схемы X и XIII далее).

На основании ^{13}C ЯМР спектров по методике, описанной в наших работах [66, 67], рассчитана микроструктура ненасыщенной части полимерной цепи полиизопрена, а также содержание начальных и концевых групп. Как видно из данных табл. 13, независимо от температуры полимеризации и конверсии мономера ненасыщенная часть полимерной цепи полиизопрена состоит на 93-95 мол.% из 1,4-*транс*-звеньев с различным типом присоединения звеньев, 1.5-3.5 мол.% 1,2-звеньев и 3.0-3.5 мол.% 3,4-звеньев.

Таблица 13 – микроструктура ненасыщенной части цепи полиизопрена, синтезированного в среде хлористого метилена при различных температурах и конверсиях мономера. $[\text{C}_5\text{H}_8]=4.0 \text{ M}$, $[\text{TiCl}_4]=1.5 \times 10^{-2} \text{ M}$, $t\text{-BuCl/TiCl}_4=300$.

Температура, °C	Конверсия, мас%	Содержание структурных звеньев, мол%							
		1,4- <i>транс</i> -				1,2-	3,4-		
		Всего	"Г-х"	"х-х"	"Г-Г"		Всего	Середина цепи	Концевые
-78	13.3	93.0	55.0	20.0	18.0	3.5	3.5	3.0	0.5
	21.2	94.0	55.0	20.5	18.5	3.0	3.0	2.5	0.5
	26.5	93.0	55.0	20.0	18.0	3.5	3.5	3.0	0.5
	32.3	94.0	55.0	20.5	18.5	3.0	3.0	2.5	0.5
-20	11.7	95.0	63.0	17.0	15.0	2.0	3.0	2.0	1.0
	19.6	95.0	62.0	18.0	15.0	2.0	3.0	2.0	1.0
	24.3	95.0	61.0	18.0	16.0	2.0	3.0	2.0	1.0
	38.6	95.0	59.0	19.0	17.0	2.0	3.0	2.0	1.0
	77.0	95.0	59.0	19.0	17.0	2.0	3.0	2.0	1.0
+20	42.8	95.0	61	18	16	1.5	3.5	1.5	2.0

Как указано в литературном обзоре катионная полимеризация изопрена не является стереоспецифическим видом полимеризации, поэтому 1,4-*транс*-структуры ненасыщенной части полимерной цепи имеют различный вид присоединения звеньев мономера: регулярное присоединение по типу «голова-хвост» (Г-х) и инверсное присоединение по типу «хвост-хвост» (х-х) и «голова-голова» (Г-Г). Содержание регулярных звеньев «голова-хвост» в

синтезированном полиизопрене находится на уровне 55-63.0 мол.%, содержание 1,4-*транс*-звеньев, присоединенных по типу «хвост-хвост» в полимере, находится на уровне 17.0-20.5 мол.% и содержание 1,4-*транс*-звеньев, присоединенных по типу «голова-голова», находится на уровне 15.0-18.5 мол.%. Мономерные звенья с 3,4-структурой находятся как в середине полимерной цепи, так и в конце полимерной цепи.

Таким образом, микроструктура ненасыщенной части полимерной цепи полиизопрена практически не зависит от конверсии мономера и температуры полимеризации.

Как видно из ^{13}C ЯМР спектра, представленного на рис. 23, макромолекулы полиизопрена, синтезированные на каталитической системе TiCl_4 -*t*-BuCl, содержат начальные *трет*-бутильные группы, связанные с 1,4-*транс*-звеном полиизопрена (схема X):

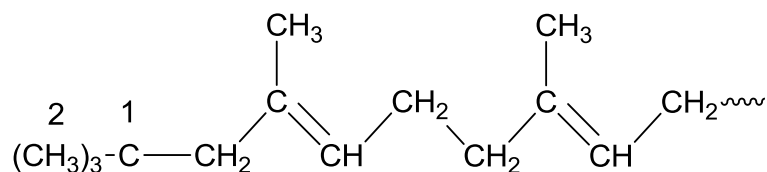


Схема X – Структура начальной группы макромолекулы полиизопрена.

Согласно данным нашей работы [66] об этом свидетельствует присутствие на ^{13}C ЯМР спектре полиизопрена сигналов с химическим сдвигом (δ) 31.5 м.д. (сигнал 1, рис. 23а) и сигналов с δ 30.0 м.д. (сигнал 2, рис. 23а). Это доказывает ранее высказанные предположения, что инициатором катионной полимеризации является карбокатион, образующийся при взаимодействии *t*-BuCl с TiCl_4 .

Предполагаемый механизм образования активного центра полимеризации и роста цепи полиизопрена представлен на схеме XI.

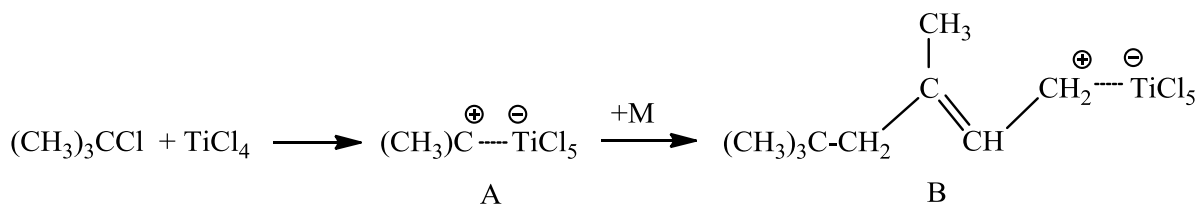


Схема XI – Механизм процесса иницирования реакции полимеризации и образования активного центра полимеризации (M–молекула мономера).

При взаимодействии *трет*-бутилхлорида с тетрахлоридом титана образуется ионная пара (A). Внедрение первой молекулы мономера приводит к формированию активного центра полимеризации (B). Рост полимерной цепи протекает путем последовательного внедрения молекул мономера на активный центр полимеризации с формированием растущей полимерной цепи (C) по схеме XII.

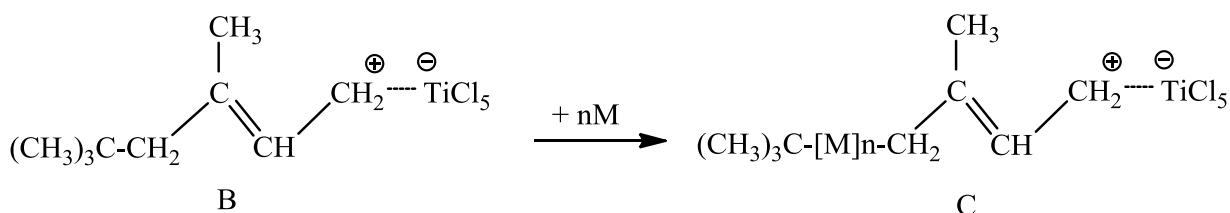
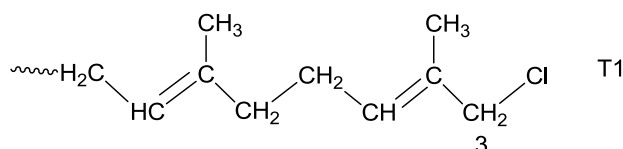


Схема XII – Механизм роста полимерной цепи полиизопрена

Становится понятно, почему увеличение мольного соотношения *t*-BuCl к TiCl₄ приводит к росту общей скорости полимеризации изопрена (рис. 14) и выхода полимера (рис. 13).

Кроме того, согласно данным нашей работы [66] полимерная цепь полиизопрена содержит два типа концевых хлорсодержащих групп 4,1-*транс*-Cl (T1):



и 4,3-Cl (T2):

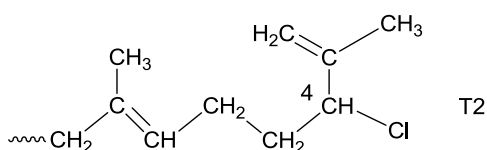


Схема XIII – структуры концевых групп макромолекулы полиизопрена.

Присутствие данных структур подтверждается наличием в спектрах сигналов с δ 52.3 м.д. (сигнал 3, рис. 23а) и δ 66.1 м.д. (сигнал 4, рис. 23а). Очевидно, что образование хлорсодержащих концевых звеньев связано с протеканием реакции передачи растущей цепи на *t*-BuCl по схеме XIV.

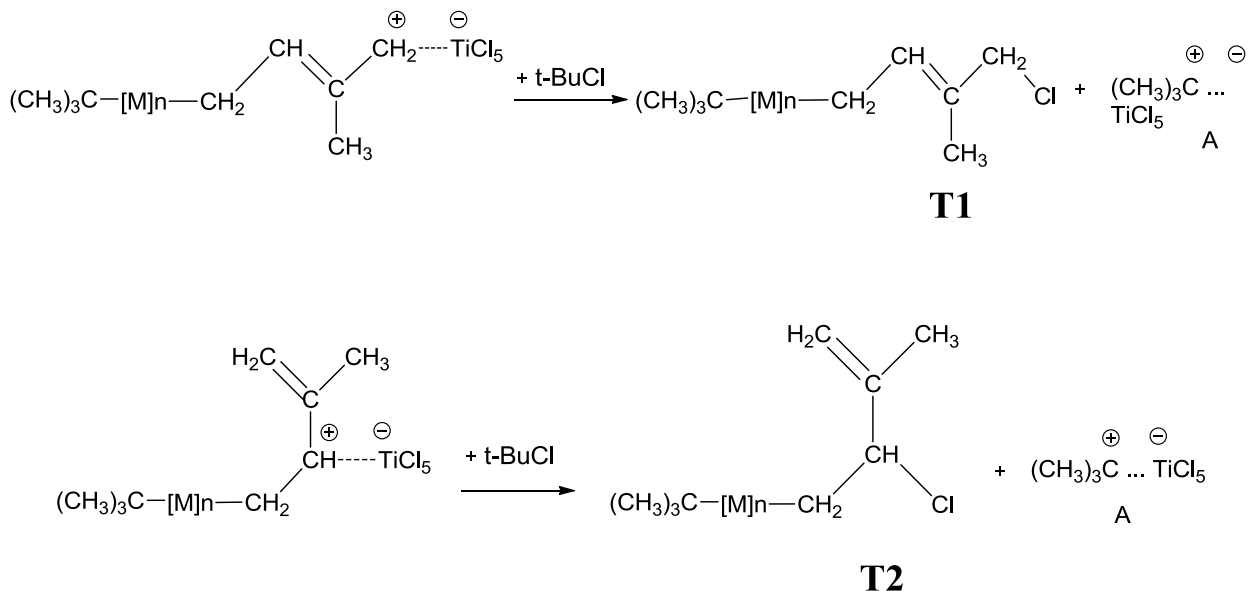


Схема XIV – механизм передачи растущей цепи на *tert*-бутилхлорид.

В результате данной реакции происходит регенерация ионной пары (А) и далее активного центра полимеризации, полностью идентичного первоначальному центру (схема XI). По-видимому, регенерация активного центра полимеризации и обеспечивает протекание реакции полимеризации до глубоких конверсий по первому порядку реакции по мономеру. Это принципиально отличает изучаемую каталитическую систему от титановых каталитических систем, содержащих протонодонорный инициатор, где регенерация активного центра полимеризации в ходе процесса по аналогичной схеме не протекает [68].

В табл. 14 представлены данные по ненасыщенности полимера, содержанию начальных и концевых звеньев в полимерной цепи полиизопрена и функциональности макромолекул по начальным и концевым звеньям.

Значения ненасыщенности полиизопрена (Н), рассчитанные по данным ^{13}C ЯМР-спектров по методике нашей работы [66], находятся на

уровне 69-87 мол.%, то есть всегда ниже 100 мол.%. С увеличением конверсии мономера и температуры полимеризации ненасыщенность полимера уменьшается (табл. 14). Содержание начальных *трет*-бутильных и концевых хлорсодержащих групп в полиизопрене возрастает с увеличением

Таблица 14 – ненасыщенность (Н), содержание начальных *трет*-бутильных ([*t*-Bu]), концевых хлорсодержащих групп ([T1+T2]) и функциональность полимера по начальным – $F_n(t\text{-Bu})$ и концевым группам – $F_n(\Sigma T1+T2)$.
Условия полимеризации в табл. 13

Темпе- ратура, °С	Конверсия, мас%	Н, мол%	[<i>t</i> -BuCl] мол%	$F_n(t\text{-Bu})$	[T1+T2], мол%	F_n ($\Sigma T1+T2$)
-78	13.3	87	3.8	4.0	1.2	1.3
	21.2	86	4.4	5.1	1.4	1.7
	26.5	85	4.6	5.4	1.6	1.8
	32.3	83	5.1	6.2	1.7	2.1
-20	11.7	80	6.0	2.6	1.8	0.8
	19.6	79	7.1	2.9	2.6	1.1
	24.3	79	8.0	3.4	2.8	1.3
	38.6	77	8.5	3.7	3.5	1.6
	77.0	69	10.2	7.1	3.7	2.7
+20	42.8	73	13.1	3.0	8.8	1.9

конверсии мономера независимо от температуры полимеризации (табл. 14). Кроме того, с ростом конверсии мономера возрастает функциональность полиизопрена (среднее число функциональных групп, приходящихся на одну макромолекулу) по начальным группам – $F_n(t\text{-Bu})$ и концевым хлорсодержащим группам – $F_n(\Sigma T1+T2)$. Как видно из данных табл. 14 функциональность макромолекул полиизопрена по начальным *трет*-бутильным группам всегда выше единицы. Повышенная функциональность полиизопрена может являться только следствием взаимодействия растущей макромолекулы с начальной *трет*-бутильной группой с двойной связью другой макромолекулы, которая также содержит начальную *трет*-бутильную группу. Такая реакция должна приводить к образованию узла

ветвления и увеличению значения функциональности макромолекулы $F_n(t-Bu)$ с единицы до двух и формированию разветвленной макромолекулы.

Анализ результатов, представленных в табл. 14, подтверждает выдвинутое в наших работах [66, 67] предположение, в котором пониженная ненасыщенность катионного полиизопрена объясняется образованием разветвленных макромолекул, содержащих несколько начальных и концевых звеньев.

Таким образом, предложенный механизм изучаемого процесса катионной полимеризации изопрена позволяет объяснить особенности протекания изучаемого процесса и целенаправленно регулировать молекулярные параметры синтезируемого полимера.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Преамбула к экспериментальной части

Хроматограммы гель-проникающей хроматографии определяли на жидкостном хроматографе «Waters-Alliance GPCV-2000», снабженном двумя детекторами (вискозиметрическим и рефрактометрическим) и набором стирогелевых колонок Waters с размером пор 500 (HR-2), 10^3 (HR-3), 10^4 (HR-4) и 10^6 (HR-6) Å, в толуоле. Спектры ЯМР регистрировали для растворов в CDCl_3 на приборах «Bruker Avance-600» при 600.1 МГц (для ^1H -спектров) и при 150.9 МГц (для ^{13}C -спектров), внутренний стандарт – ТМС.

3.1 Характеристика исходных веществ

Высокая чувствительность процесса катионной полимеризации к микропримесям в мономере и растворителе, кислороду и воде в системе требует применения высокоочищенных реагентов и тщательной осушки используемых в работе веществ.

Мономер

Изопрен ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$) производства ЗАО «Тольяттикаучук» характеризуется следующим составом, % мас.: изопрен – 99.2; 2-метилбутен-2 – 0.3; 2-метилбутен-1 – 0.2; 3-метилбутен-1 – 0.1; насыщенные C_5 углеводороды – 0.2.

Перед экспериментом по полимеризации мономеров изопрен отмывали дистиллированной водой, сушили на цеолитах марки NaX и перегнали в присутствии CaH_2 в токе аргона. Содержание микропримесей в мономере составляло, %мас.: вода – менее 1×10^{-3} , циклопентадиен – 1×10^{-4} ; диметоксиметан – 5×10^{-4} ; карбонильные соединения в расчёте на ацетон – менее 2×10^{-3} и ацетиленовые соединения – 1×10^{-3} .

Растворитель

Дихлорметан (CH_2Cl_2) марки «Biosolve» с содержанием основного

вещества 99.9 мас.%, перед применением перегоняли в токе аргона в присутствии CaH_2 .

Компоненты каталитической системы

Четыреххлористый титан – TiCl_4 , марки «Aldrich» с содержанием основного вещества более 99.9 мас.%, использовался без дополнительной очистки.

2-метил-2-хлорпропан (*трет*-бутилхлорид–ТБХ–*t*-BuCl) марки «Fluka» с содержанием более 99.8 мас.%, перегоняли в присутствии CaH_2 в токе аргона.

Дезактивирующая система

Дезактиватором процесса катионной полимеризации изопрена служила смесь окиси пропилена с метанолом (соотношение 1:1 по объему) [54, 60].

Окись пропилена ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) марки «Fluka» с содержанием основного вещества более 99.6 мас.% использовалась без дополнительной очистки.

Метанол (CH_3OH) марки «Fluka» с содержанием основного вещества 99.9 мас.% использовался без дополнительной очистки.

Стабилизатор полиизопрена

Стабилизатор полиизопрена – N-изопропил-N'-фенилфенилендиамин-1,4 (4010 NA) производства «Bayer» с содержанием основного вещества 99.9 мас.%, использовали без дополнительной очистки.

Инертный газ

Аргон марки «А» производство Оренбургского газораспределительного завода с содержанием следующих компонентов мас.%: аргон – более 99.9, кислород – менее 0.0001, вода – менее 0.001 подвергался дополнительной осушке пропусканием через систему колонок с термоактивированной гранулированной окисью алюминия.

Реагенты для очистки полимера

Силикагель (SiO_2) для колоночной хроматографии – марки «Silica gel 60» (Fluka) с размером частиц 0.063-0.2 мм (70-230 меш по ASTM) использовали без дополнительной очистки.

Хлороформ (CH_3Cl) – марки «х.ч.» с содержанием основного вещества более 99.8 мас.% использовали без дополнительной очистки.

3.2 Процесс полимеризации изопрена

3.2.1. Приготовление каталитической системы

Приготовление каталитической системы проводили в ампулах объемом 12-16 мл, снабженных магнитной мешалкой и резиновой самозатягивающейся пробкой, фиксирующейся на ампуле специальным зажимом. Перед экспериментом ампулы несколько раз вакуумировались до 0,1 Па в нагретом состоянии и заполнялись аргоном. Заполнение ампул проводили следующим образом: сначала сухим шприцом, предварительно продутым аргоном, вводили рассчитанное количество растворителя, затем раствор *трет*-бутилхлорида в хлористом метиле и раствор галогенида титана. Содержимое ампулы перемешивалось магнитной мешалкой.

3.2.2. Проведение процесса катионной полимеризации изопрена

Полимеризация изопрена проводилась под действием каталитической системы TiCl_4 -*t*-BuCl в стеклянных баллонах объемом 12 мл, снабженных магнитной мешалкой и самозатягивающейся пробкой, фиксирующейся металлическим зажимом. Перед началом процесса полимеризации ампулы дважды подвергались вакуумированию и наполнялись аргоном.

В качестве примера ниже приведена типичная процедура проведения процесса полимеризации.

В ампулу сухим шприцом вводили изопрен (1 мл, 0.68 г, 0.01 моль) и ампулу термостатировали при заданной температуре в течение 5-7 минут. Затем в ампулу вводили 1.4 мл раствора каталитического комплекса в

хлористом метиле, содержащего 0.00713 г $TiCl_4$ ($3.75 \cdot 10^{-5}$ моль) и *трет*-бутилхлорид (1.25 мл, 0.0113 моль). В заданное время полимеризацию прекращали добавлением в ампулу 0.2 мл дезактиватора – смеси окиси пропилена с метанолом (1:1 объем.). Для стабилизации полимера в реакционную смесь вводили раствор стабилизатора 4010 NA в расчете 0.5 мас.% на полимер. Полиизопрен выделяли отгонкой из ампул растворителя и непрореагировавшего мономера сначала при атмосферном давлении, затем под вакуумом при температуре 50°C до постоянного веса.

3.2.3 Очистка полимеров от остатков катализатора

Перед проведением анализов полимеров методом гель-проникающей хроматографии и ЯМР-спектроскопии все полученные полимеры изопрена очищали от остатков катализатора. Очистка полимеров проводилась методом колоночной хроматографии на силикагеле марки «Silica gel 60», элюент хлороформ. Навеску полимера растворяли в 5 мл хлороформа и переносили на хроматографическую колонку (диаметр 2 см, длина 15-20 см), заполненную силикагелем. Колонку промывали приблизительно 100 мл хлороформа, собирая 6-8 фракций раствора полимера. Наличие полимера в собранных фракциях определяли методом тонкослойной хроматографии на пластинках с закрепленным слоем силикагеля марки “DC” (Fluka). Проявление осуществляли обрызгиванием 10 мас.% раствора H_2SO_4 в метаноле и последующим нагреванием при температуре 180°C в течении 10 минут. Фракции, содержащие полимер, объединяли, добавляли 0.5-0.7 мас.% (в расчете на полимер) стабилизатора 4010 NA и выпаривали растворитель под вакуумом на роторном испарителе до постоянного веса полимера, затем дополнительно сушили под вакуумом при температуре 50°C.

Выход очищенного полимера составлял 98-99 мас.% от веса исходного полимера до очистки.

3.3 Методы определения молекулярных характеристик и структуры полиизопрена.

3.3.1 Определение молекулярных характеристик полиизопрена.

Нерастворимую фракцию (НФ) полимера отделяли от растворимой фракции (РФ) центрифугированием растворов полимеров в толуоле. Содержание НФ в полимере определяли дополнительной экстракцией осадка полимера после центрифугирования в аппарате Сокслета в кипящем толуоле в течение 24 часов [54].

Молекулярные характеристики полиизопрена (M_n , M_w , M_w/M_n) определяли методом гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе «Waters-Alliance GPCV-2000», снабженном двумя детекторами (вискозиметрическим и рефрактометрическим) и набором стирогелевых колонок Waters с размером пор 500 (HR-2), 10^3 (HR-3), 10^4 (HR-4) и 10^6 (HR-6) Å. Элюент – толуол, скорость потока 1 мл/мин, температура 30°C. Калибровка проводилась по полистирольным стандартам фирмы Waters [67], имеющим узкое распределение ($M_w/M_n=1,1$) и перекрывающим всю область молекулярных масс измеряемых на данном наборе колонок (от $5,0 \cdot 10^2$ до $4,0 \cdot 10^6$ г/моль) [67]. По специальной программе, установленной на хроматографе, для каждой хроматограммы полимера устанавливали пределы интегрирования и рассчитывали молекулярные параметры полиизопрена: M_n – среднечисленную молекулярную массу; M_w – среднемассовую молекулярную массу; M_w/M_n – полидисперсность, характеризующую степень молекулярной неоднородности полимера.

3.3.2. Определение ненасыщенности и микроструктуры полиизопрена

Ненасыщенность и микроструктуру полиизопрена, синтезированного методом катионной полимеризации, определяли методом ЯМР-спектроскопии высокого разрешения. Регистрировали спектры при комнатной температуре на спектрометре «Bruker Avance-600» с рабочей частотой 600,1 МГц ^1H и 150,9 МГц ^{13}C по методике работы [66]. Образцы готовили в виде растворов в CDCl_3 с концентрацией в диапазоне 1-1,5 мас.% и 10-12 мас.% для записи ^1H и ^{13}C ЯМР-спектров соответственно. Число

накоплений сигнала 16 и 8000 сканов, задержка между импульсами 5 и 12 с при регистрации соответственно ^1H и ^{13}C ЯМР-спектров. Для минимизации эффекта Оверхаузера регистрацию ^{13}C ЯМР-спектров проводили в режиме подавления «inverse gated decoupling». Для детализации отнесения сигналов в ЯМР-спектрах использовали двумерную гетероядерную корреляционную спектроскопию ^1H -, ^{13}C - HSQC. Рассчитанная относительная погрешность измерений составляла ± 1 отн.%. Ненасыщенность и микроструктуру ненасыщенной части цепи полиизопрена, содержание *трет*-бутильных и хлорсодержащих концевых звеньев, а также функциональность макромолекул полиизопрена рассчитывали по методике нашей работы [66].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследован процесс катионной полимеризации изопрена под действием каталитической системы $TiCl_4$ –*трет*-бутилхлорид.
2. Установлено, что скорость полимеризации изопрена увеличивается с ростом соотношения *трет*-бутилхлорида к $TiCl_4$ в системе и с понижением температуры процесса.
3. Показано, что процесс полимеризации во всем исследуемом интервале температур характеризуется первым порядком реакции по мономеру, что объясняется предполагаемой регенерацией активного центра полимеризации в ходе реакции передачи растущей цепи на *трет*-бутилхлорид.
4. Регулирование молекулярных характеристик синтезированного полиизопрена достигается за счет изменения соотношения *трет*-бутилхлорида к $TiCl_4$ в системе и температуры процесса полимеризации.
5. Синтезированный полиизопрен содержит в своем составе преимущественно 1,4-*транс*-звенья с различным типом присоединения мономерных звеньев, а также незначительное количество 1,2- и 3,4-звеньев. Изменение условий полимеризации и конверсии мономера практически не отражается на микроструктуре ненасыщенной части цепи катионного полиизопрена. В составе полиизопрена идентифицированы начальные *трет*-бутильные и конечные хлорсодержащие звенья.
6. Каталитическая система $TiCl_4$ –*трет*-бутилхлорид является перспективной для промышленного синтеза катионного полиизопрена.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куренков, В.Ф. Химия высокомолекулярных соединений / В.Ф. Куренков. – Казань: Издательство Бутлеровские сообщения, 2005. – 146 с.
2. Mark J.E. Science and Technology of Rubber: / J.E. Mark, V. Erman, F.R. Eirich. – Amst.: Elsevier Academic Press, 2005. – 768 с.
3. Kennedy J.P. Carbocationic Polymerization/ J.P. Kennedy, E. Marechal. – N.Y.: John Willey & Sons, 1982. – 510 p.
4. Кормер В. А. Синтетический каучук / В. А. Кормер, В. А. Васильев, под ред. И. В. Гармонова. – 2е изд. – Л.: МИР, 1983. – 350 с.
5. Плеш П. Катионная полимеризация / П. Плеш. – М.: МИР, 1966. – 562 с.
6. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – М.: Мир, 1978. – 407 с.
7. Платэ Н.А. Основы химии и технологии мономеров: учебное пособие / Н.А. Платэ, Е.В. Сливинский. – М.: Наука: МАИК Наука / Интерпериодика, 2002. – 696 с.
8. Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы / К. Танабе. – М.: Мир, 1993. – 19 с.
9. Монаков Ю.Б. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов / Г.А. Толстиков. – М.: Наука, 1990. – 217 с.
10. Розенцвет В.А. Катионная полимеризация сопряженных диенов / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, Ю.Б. Монаков. – М.: Наука, 2011. – 241 с.
11. Каргин В. А. Энциклопедия Полимеров / В. А. Каргин, Ред. коллегия: (глав. ред.). – Т.1 А–К. М., Сов. Энци., 1972. – 1224 с.
12. Kennedy J.P. Qasiliving carbocationic polymerization. I. Classification of living polymerization in carbocationic systems / J.P. Kennedy // J. Macromol. Sci.-Chem. – 1982. – Vol. 1, № 9. – P. 1189-1207.

13. Kennedy J.P. Qasiliving carbocationic polymerization. III. Qasiliving polymerization of isobutylene / J.P. Kennedy // J. Macromol. Sci.-Chem. – 1983. – Vol. 3, № 9. – P. 1244-1274.
14. Kennedy J.P. Qasiliving carbocationic polymerization. II. The discovery: the α -methylstyrene system / J.P. Kennedy // J. Macromol. Sci.-Chem. – 1983. – Vol. 4, № 9. – P. 1291-1300.
15. Kennedy J.P. Qasiliving carbocationic polymerization. X. Molecular weight averages and polydispersity / J.P. Kennedy // J. Macromol. Sci.-Chem. – 1982. – Vol. 11, № 9. – P. 1313-1338.
16. Process of preparing oily butadiene polymers and products thereof // Пат. USA 2777890. 1957. H.K. 260-680 / Carolk K., Ikeda.
17. Marvel C.S. et al. Cationic polymerization of butadiene and copolymerization of butadiene and styrene / C.S. Marvel, R. Gilkey, C.R. Morgan // J. Polym. Sci. – 1951. – Vol. 6, № 4. – P. 483-502.
18. Ferington T.E. Study of the structures of butadiene polymers produced on initiation by Lewis Acids / T.E. Ferington, A.V. Tobolsky // J. Polym. Chem. – 1958. – A-1, Vol. 31, № 8. – P. 25-33
19. Gaylord N.G. Cyclo- and cyclized diene polymers. I. Polymerization of conjugated dienes to ladder cyclopolymers with complex catalysts / N.G. Gaylord, J. Kossler, M. Stolka, J. Vodehnal // J. Polym. Sci.: Pt A. – 1964. – Vol. 6. – P. 3969-3985.
20. Whitby G.S. Studies of polymer and polymerization. V. The influence of methyl and phenyl substitution on the polymerization of butadiene / G.S. Whitby, W. Gallay // Canad. J. Res. – 1932. – Vol. 6, № 2. – P. 280-291.
21. Hasegawa K. Cationic polymerization of alkyl-1,3-butadienes / K. Hasegawa, R. Asami, T. Higashimura // J. Macromol. Chem. – 1977. – Vol. 10, № 3. – P. 592-598.
22. Hasegawa K. Cationic polymerization of dimethyl-1,3-butadienes / K. Hasegawa, R. Asami // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. – 1978. – Vol. 16. – P. 1449-1458.

23. Денисова Т.Т. Катионная полимеризация пентадиена-1,3 / Т.Т. Денисова, И.А. Лившиц, Е.Р. Герштейн // Высокомолекулярные соединения. – 1974. – Т.16А. – № 4. – С. 880-885.
24. Егоричева С.А. Катионная полимеризация пиперилена, катализируемая четыреххлористым титаном / С.А. Егоричева, В.А. Розенцвет, Б.И. Пантух, Р.М. Лившиц // Пром-сть синтет. каучука, шин и резинотехнических изделий. – 1985. – Т. 11. – С. 7-12.
25. Мардыкин В.П. Катионная полимеризация пиперилена на эфиратах хлоридов титана и алюминия / В.П. Мардыкин, С.Г. Морозова, Л.В. Гапоник, Л.Д. Чупракова // Журн. Прикл. химии. – 1998. – Т. 71 – №. 6. – С. 1041-1043.
26. Розенцвет В.А. Влияние концентрации мономера на катионную полимеризацию пиперилена на каталитической системе $TiCl_4$ – трихлоруксусная кислота / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов // Изв. РАН. Сер. хим. – 2007. – Т. 7. – С. 1310-1314.
27. Rozentsvet V.A. Molecular parameters of cationic polypiperylene / V.A. Rozentsvet, V.G. Kozlov // J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp. – 1992. – Vol. 51. – P. 183-193.
28. Hasegawa K. Cationic polymerization of phenylbutadienes. 6. Cationic polymerization of phenylbutadienes / K. Hasegawa, R. Asami, T. Higashimura // J. Macromol. Sci.-Chem. – 1977. – Vol. 10, № 3. – P. 585-592
29. Asami R. Cationic polymerization of phenylbutadienes. I. Cationic polymerization of trans-1-phenyl-1,3-butadiene / R. Asami, K. Hasegawa, T. Onoe // Polymer. J. – 1976. – Vol. 8, № 1. – P. 43-52.
30. Bauchardat G. Action of Haloid Acids on isoprene. Formation of Caoutchouc / G. Bauchardat // Compt. rend. – 1880. – Vol. 89. – P.1117-1120.

31. Farfanren zur Darstellun von Polymerisation aus butadiene und seinen homologen // Пат. Германии № 264925. 1912. Н.К. 120. / Bayer and CO.
32. Thomas C.A. Polymerization of diolefins with olefins. I. Function of pentene-2 in the polymerization of isoprene / C.A. Thomas, W.H. Carmody // J. Macromol. – 1933. – A-1. – Vol. 55. – P. 3854-3856.
33. Thomas C.A. Syntetic resins from petroleum hydrocarbons / C.A. Thomas, W.H. Carmody // Indust. Eng. Chem. – 1932. – Vol. 24, №10. – P.1125-1128.
34. Method of preparing highly-polymerization products of unsaturated hydrocarbons // Пат. США №1720929. 1929. / Straudinger H., Bruson H.A.
35. Whitby G.S. Studies of polymer and polymerization. IV. Observation on the polymerization of isoprene and 2,3-dimethyl-butadiene-1,3 / G.S. Whitby, R.N. Crozier // Canad. J. Res. – 1932. – Vol. 9, № 2. – P. 203-225.
36. Гантмахер А.Р. Каталитическая полимеризация ненасыщенных соединений. III. Каталитическая полимеризация изопрена / А.Р. Гантмахер, С.С. Медведев // Журн. физ. химии – 1952. – Т. 26. – № 2. – С. 173-179.
37. Гантмахер А.Р. О механизме инициирования при каталитической полимеризации ненасыщенных соединений / А.Р. Гантмахер, С.С. Медведев, Т.Э. Липатова // Докл. АН СССР. – 1952. – Т. 86. – № 6. – С. 1109-1111.
38. Гантмахер А.Р. Некоторые особенности кинетики совместной каталитической полимеризации. Совместная полимеризация систем: изопрен– бутadiен, стирол– бутadiен / А.Р. Гантмахер, С.С. Медведев // Журн. физ. химии. – 1955. – Т. 100. – № 2. – С. 275-278.
39. Липатова Т.Э. Совместная каталитическая полимеризация ненасыщенных соединений. Совместная полимеризация систем:

- изопрен–стирол, изопрен– α -метилстирол / Т.Э. Липатова, А.Р. Гантмахер, С.С. Медведев // Журн. физ. химии. – 1955. – Т. 100. – № 5. – С. 925-928.
40. Липатова Т.Э. Совместная карбониевая полимеризация ненасыщенных соединений. I. Исследование совместной полимеризации изопрена со стиролом / Т.Э. Липатова, А.Р. Гантмахер, С.С. Медведев // Журн. физ. химии. – 1956. – Т. 30. – № 8. – С. 1752-1759.
41. Гантмахер А.Р. Каталитическая полимеризация ненасыщенных соединений. I. Каталитическая полимеризация стирола / А.Р. Гантмахер, С.С. Медведев // Журн. физ. химии. – 1949. – Т. 23. – № 5. – С. 516-529.
42. Купер В. Катионная полимеризация. – М.: Мир / В. Купер, под ред. Плеша П., 1966. – 299.
43. Richardson W.S. Infrared Examination of Various Polyisoprene / W.S. Richardson, A. Sacher // J. Polym. Sci. – 1953. – Vol. 10, № 4. – P. 353–370.
44. Vohlidal J. Infraed Analysis of Polyisoprene / J. Vohlidal, V. Bohackova, B. Matyska // J. Chem. Phys. – 1972. – P. 556-561.
45. Bohackova V. Etude par Diffusion De La Lumiere et par Viscosimetrie des Propriétés des solutions de Quelques Polyisoprenes Cycliques / V. Bohackova, J. Polacek, H. Benoit // J. Chem. Phys. – 1969. – № 66. – P. 197-206.
46. Gaylord N.G. Cyclo- and cyclized Diene Polymers. XX. Cyclopolymerization of Isoprene by Friedel-Crafts halides in Nitrobenzene in the Absence of Cocatalyst / N.G. Gaylord, M. Svestka // J. Polymer. Sci.: Pt B. – 1969. – № 7. – P. 55-58.
47. Gaylord N.G. Solvent effect in polymerization of isoprene initiated by tropilium and trityl salts / N.G. Gaylord, M. Svestka // J. Macromol. – 1969. – A-1. – P. 455-458

48. Yamazaki N. Kinetic studies of isoprene polymerization with several Ziegler Type Catalysts / N. Yamazaki, T. Suminoe, S. Kambara // *J. Macromol. Chem.* – 1963. – Vol. 65. – P. 157-173.
49. Richardson W.S. The microstructure of diene polymers. III. Polyisoprenes and polybutadienes prepared with cationic catalysts / W.S. Richardson // *J. Polym. Sci.* – 1954. – Vol. 13. – P. 325–328.
50. Kossler J. Cyclopolymerization of Isoprene in the Presence of $AlC_2H_5Cl_2$ / J. Kossler, M. Stolka, K. Mach // *J. Polymer. Sci.* – 1973. – Vol. 4. – P. 977-985.
51. Gaylord N.G. Cyclo and cyclized Diene polymers. XII. Cationic polymerization of Isoprene / N.G. Gaylord, B. Matyska, K. Mach, J. Vodehnal // *J. Polym. Sci. Pt A-1.* – 1966. – Vol. 4. – P. 2493-2511.
52. Gaylord N.G. Cyclopolymerization of conjugated dienes / N.G. Gaylord // *Pure Appl. Chem.* – 1970. – Vol. 23. – P. 305-326.
53. Kaszas G. New thermoplastic elastomers of rubbery polyisobutylene and glassy cycloisoprene segments / G. Kaszas, J.E. Puskas, J.P. Kennedy // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1990. – Vol. 39. – P. 119–144.
54. Розенцвет В.А. Катионная полимеризация изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4$ -трихлоруксусная кислота / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, Э.Ф. Зиганшина, Н. П. Борейко // *Высокомолекулярные соединения.* – 2008. – Т. 50А. – № 10. – С. 1770-1776.
55. Rozentsvet V.A. Cationic polymerization of isoprene in the presence of the $TiCl_4$ -trichloroacetic acid catalyst system / V.A. Rozentsvet, V.G. Kozlov, E.F. Ziganshina, N.P. Boreiko, A.S. Khachaturov // *Russ. J Appl. Chem.* – 2009. – Vol. 82. – P. 148–152.
56. Розенцвет В.А. Особенности определения микроструктуры полиизопрена катионной полимеризации методом ЯМР-спектроскопии / В.А. Розенцвет, А.С. Хачатуров, В.П. Иванова // *J. Polym. Sci., Ser A.* – 2009. – Т. 51. – С. 870–876.

57. Puskas J. E. Biomimetic Carbocationic Polymerizations III: Investigation of Isoprene Polymerization Initiated by Dimethyl Al-lyl Bromide / J. E. Puskas, F. Peruch, A. Deffieux, D.E. Dabney, C. Wesdemiotis, H. Li, A. Lindsay // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2009. – Vol. 47. – P. 2172–2180.
58. Puskas J.E. Biomimetic Processes. IV. Carbocationic Polymerization of Isoprene Initiated by Dimethyl Allyl Alcohol / J. E. Puskas, C. Peres, S. Hayart-Soytas, F. Peruch, A. Deffieux, D.E. Dabney, A. Lindsay // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2009. – Vol. 47. – P. 2181–2189.
59. Розенцвет В.А. Катионная полимеризация изопрена под действием окситрихлорида ванадия / В.А. Розенцвет, Э.Ф. Зиганшина, В.Г. Козлов, Н.П. Борейко // *Изв. вузов. Химия и химическая технология.* – 2011. – Т. 53. – № 2. – С. 86-90.
60. Rozentsvet V.A. Molecular Heterogeneity of Cationic Polyisoprene / V.A. Rozentsvet, V.G. Kozlov, E.F. Ziganshina, N.P. Boreiko // *Int. J. Polym. Analys. Charact.* – 2009. – Vol. 14, № 7-8. – P. 631-640.
61. Kostjuk S.V. Carbocationic Polymerization of Isoprene Co-initiated by $B(C_6F_5)_3$: An Alternative Route Towards Natural Rubber Polymer Analogues? / S.V. Kostjuk, S. Ouardad, F. Peruch, A. Deffieux, C. Absalon, F. Ganachaud, J.E. Puskas // *J. Macromol.* – 2011. – № 8. – P. 1579-1582.
62. Ouardad S. Carbocationic polymerization of isoprene initiated by dimethylallyl derivatives associated to $B(C_6F_5)_3$ / S. Ouardad, A. Deffieux, F. Peruch // *J. Polym. Chem.* – 2012. – Vol. 1, № 2. – P. 2251-2259.
63. Rozentsvet V.A. Cationic polymerization of isoprene using zinc halides as co-initiators: towards well-defined oligo(isoprene)s under mild conditions / V.A. Rozentsvet, V.G. Kozlov, E.F. Ziganshina, N.P. Boreiko, S.V. Kostjuk // *J. Polym. Chem.* – 2012. – Vol. 15. – № 2. – P. 654-661.

64. Ouardad S. Carbocationic polymerization of isoprene using cumyl-initiators: progress in understanding side reactions / S. Ouardad, A.-L. Wirotius, S. Kostjuk, F. Ganachaud, F. Peruch // RSC Advances. – 2015. – Vol. 6. – P. 1273-1276.
65. Rozentsvet V.A. A new insight into the mechanism of 1,3-dienes cationic polymerization of 1,3-pentadiene with t-BuCl/TiCl₄ initiating system: kinetic and mechanistic study / V.A. Rozentsvet, V.G. Kozlov, N.A. Korovina, S.V. Kostjuk // J. Macromol. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 214. – P. 2694-2704.
66. Rozentsvet V.A. Comprehensive structural characterization of polyisoprene synthesized via cationic mechanism / V.A. Rozentsvet, N.A. Korovina, O.A. Stotskaya, M.G. Kuznetsova, F. Peruch, S.V. Kostjuk // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 2016. – Vol. 54. – P. 2430-2442.
67. Rozentsvet V.A. The structure of cationic polyisoprene: branching versus cyclization / V.A. Rozentsvet, V.G. Kozlov, N.A. Korovina, O.A. Stotskaya, O.I. Gnezdilov, S.V. Kostjuk // J. Macromol. Chem. Phys. – 2016. – p. 211-218.
68. Rozentsvet V.A. A new insight into the mechanism of 1,3-dienes cationic polymerization III: Polymerization of 1,3-pentadiene with CF₃COOH/TiCl₄ initiating system: chain-ends structure and kinetics / V.A. Rozentsvet, V.G. Kozlov, N.A. Korovina, I.A. Novakov, S.V. Kostjuk // J. Macro-mol. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 215. – P. 1239-1249.