

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)

020100.62 «Химия»

(код и наименование направления подготовки, специальности)

«Органическая и биоорганическая химия»

(наименование профиля, специализации)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,3-ПЕНТАДИЕНА ПОД
ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
ОКСИТРИХЛОРИДА ВАНАДИЯ»

Студент(ка)	<u>И.А.Пронина</u> (И.О. Фамилия)	_____	(личная подпись)
Руководитель	<u>Г.И.Остапенко</u> (И.О. Фамилия)	_____	(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой, д.х.н, профессор Г.И. Остапенко
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) _____ (личная подпись)
« _____ » _____ 2016г.

Тольятти 2016 г.

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

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

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ Остапенко Г.И.
«__» _____ 2016 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение бакалаврской работы

Студент Прониная Ирина Александровна

1. Тема «Катионная полимеризация 1,3-пентадиена под действием каталитических систем на основе окситрихлорида ванадия»
2. Срок сдачи студентом законченной бакалаврской работы июнь 2016
3. Исходные данные к бакалаврской работе литература по теме исследования
4. Содержание бакалаврской работы (перечень подлежащих разработке вопросов, разделов) Введение, литературный обзор, результаты и их обсуждения, экспериментальная часть, выводы, список используемой литературы
5. Ориентировочный перечень графического и иллюстративного материала: зависимости поли-1,3-пентадиена «конверсия–время», таблицы с результатами исследований, хроматограммы поли-1,3-пентадиена, презентация
6. Консультант по разделам ведущий научный сотрудник ИЭВБ РАН, д.х.н. Розенцвет Виктор Александрович

7. Дата выдачи задания январь 2016 г.

Руководитель бакалаврской
работы

(подпись)

Остапенко Г.И.

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

Пронина И.А.

(И.О. Фамилия)

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

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

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ Остапенко Г.И.
«__» _____ 2016 г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

на выполнение бакалаврской работы

Студента Прониной Ирины Александровны

по теме «Катионная полимеризация 1,3-пентадиена под действием каталитических систем на основе окситрихлорида ванадия»

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	04.03.2016	04.03.2016	выполнено	
Литературный обзор	11.03.2016	11.03.2016	выполнено	
Экспериментальная часть	02.05.2016	02.05.2016	выполнено	
Результаты и обсуждения	20.05.2016	20.05.2016	выполнено	
Выводы	03.06.2016	03.06.2016	выполнено	
Доклад и иллюстративный материал	17.06.2016	17.06.2016		
Оформление работы	17-24.06.2016	17-24.06.2016	Выполнено	

Предварительная защита	20.06.2016	20.06.2016	выполнено	
------------------------	------------	------------	-----------	--

Руководитель бакалаврской
работы

(подпись)

Остапенко Г.И.
(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

Пронина И.А.
(И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Изучены особенности катионной полимеризации 1,3-пентадиена под действием окситрихлорида ванадия и модифицированных ванадиевых каталитических систем. Показано, что наиболее эффективным регулятором молекулярных характеристик при синтезе поли-1,3-пентадиена на ванадиевых катализаторах является диизопропиловый эфир и *трет*-бутилхлорид. Предлагаемые каталитические системы позволяют достигать в ходе полимеризации практически полной конверсии мономера за технологически приемлемое время процесса и получать полностью растворимые полимеры 1,3-пентадиена. Разработанные ванадиевые каталитические системы рекомендованы для промышленного получения олигопипериленового каучука марки СКОП.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ	9
ВВЕДЕНИЕ.....	10
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Катионная полимеризация олефинов и сопряженных диенов	12
1.1.1 История развития процесса катионной полимеризации ненасыщенных соединений	12
1.1.2 Каталитические системы катионной полимеризации	13
1.1.3 Некоторые сведения о механизме процесса катионной полимеризации	15
1.1.4 Промышленные процессы производства полимеров с использованием реакции катионной полимеризации	16
1.2 Катионная полимеризация 1,3-пентадиена	19
1.2.1 Классические работы по полимеризации 1,3-пентадиена	19
1.2.2 Современные тенденции и перспективы развития процессов катионной полимеризации 1,3-пентадиена	30
1.3 Заключение	42
2 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	43
2.1 Катионная полимеризация 1,3-пентадиена под действием окситрихлорида ванадия	43
2.2 Влияние добавок протонодонорных соединений на катионную полимеризацию 1,3-пентадиена	46
2.3 Влияние добавок простых эфиров на катионную полимеризацию 1,3-пентадиена под действием VOCl_3	48
2.4 Влияние <i>трет</i> -бутилхлорида на катионную полимеризацию под действием VOCl_3	50
2.5 Микроструктура и ненасыщенность поли-1,3-пентадиена, синтезированного в присутствии модифицированных ванадиевых каталитических систем	56

2.6 Некоторые практические аспекты работы	57
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	59
3.1 Характеристика исходных веществ	59
3.2 Методика эксперимента при проведении полимеризации 1,3- пентадиена	60
3.3 Методы определения молекулярных характеристик и структуры поли- 1,3-пентадиена	61
3.3.1 Определение молекулярных характеристик поли-1,3-пентадиена	61
3.3.2 Определение ненасыщенности и микроструктуры поли-1,3- пентадиена	62
3.4 Методы определения физико-химических свойств пленок покрытий на основе поли-1,3-пентадиена.....	62
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	63
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	65

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей работе применяют следующие термины с соответствующими определениями.

СКОП	синтетический каучук олигопипериленовый
ММР	молекулярно-массовое распределение
НФ	нерастворимая фракция
РФ	растворимая фракция
[C ₅ H ₈]	исходная концентрация 1,3-пентадиена
[AlCl ₃], [ZnBr ₂], [ZnCl ₂], [TiCl ₄]	исходные концентрации кислот Льюиса
ЭДС	электронодонорное соединение
M _n , M _w	среднечисленная и среднемассовая молекулярные массы полимера
M _w /M _n	степень полидисперсности
Н	ненасыщенность поли-1,3-пентадина
И	инициатор полимеризации
ZnHal ₂	галогенид цинка
ТХК	трихлоруксусная кислота
<i>t</i> -BuCl, ТБХ	<i>трет</i> -бутилхлорид
ДЭЭ	диэтиловый эфир
ДФО	дифенилоксид (дифениловый эфир)
ДИПЭ	диизопропиловый эфир

ВВЕДЕНИЕ

Пиперилен (1,3-пентадиен) является крупнотоннажным побочным продуктом производства изопрена методом дегидрирования изопентана и пиролиза углеводородов. В России этот мономер используется для производства жидкого каучука СКОП (синтетический каучук олигопипериленовый). Технология получения каучука СКОП основана на катионной полимеризации 1,3-пентадиена под действием каталитической системы $TiCl_4-H_2O$ или комплекса $AlCl_3$ с дифенилоксидом. Недостатком применяемых каталитических систем является высокая вероятность образования в ходе полимеризации в составе поли-1,3-пентадиена нерастворимой фракции. Это ухудшает потребительские свойства каучука СКОП. Для подавления процессов гелеобразования в состав мономера вводятся добавки олефинов, ацетона или других регуляторов молекулярной массы полимера, что усложняет процесс производства поли-1,3-пентадиена с заданными молекулярными характеристиками. Другим существенным недостатком известных каталитических систем является нестационарный характер процесса полимеризации. На начальном этапе процесса наблюдается наиболее высокая скорость полимеризации, что усложняет теплосъем и ведет к перегреву реакционной массы. На последующем этапе скорость полимеризации 1,3-пентадиена резко уменьшается, что не позволяет достигать высоких выходов полимера за технологически приемлемое время процесса.

Известно, что катионная полимеризация 1,3-пентадиена протекает под действием разнообразных каталитических систем на основе $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, BF_3 , $ZnCl_2$ и др. Процесс полимеризации в присутствии известных каталитических систем характеризуется рядом недостатков.

В этой связи весьма актуальным и своевременным является поиск новых каталитических систем катионной полимеризации 1,3-пентадиена, детальное изучение кинетических закономерностей процесса полимеризации,

зависимостей молекулярных параметров и структуры полимерной цепи от условий полимеризации, а так же поиск новых способов получения поли-1,3-пентадиена с заданными молекулярными характеристиками.

Целью настоящей работы является разработка новых высокоэффективных каталитических систем на основе окситрихлорида ванадия (VOCl_3), а так же новых методов регулирования молекулярных характеристик синтезируемого поли-1,3-пентадиена.

Для достижения поставленной цели в ходе исследовательской работы решались следующие задачи:

1. Исследовать кинетические закономерности катионной полимеризации 1,3-пентадиена под действием VOCl_3 и модифицированных ванадиевых каталитических систем.

2. Установить зависимости молекулярных характеристик полимера от условий проведения процесса и поиск эффективных методов регулирования параметров полимера.

3. Исследовать строение синтезированного поли-1,3-пентадиена методом ЯМР-спектроскопии высокого разрешения.

4. Испытать полученные полимеры в качестве пленкообразующих соединений.

Бакалаврская работа содержит 18 рисунков, 15 таблиц, 49 источника литературы. Работа изложена на 70 страницах.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Катионная полимеризация олефинов и сопряженных диенов

Катионная полимеризация олефинов и сопряженных диенов – это цепная реакция образования высокомолекулярных соединений путем многократного присоединения молекул мономера к положительно заряженному активному центру растущей цепи за счёт раскрытия кратных связей [1, 2].

Катионная полимеризация ненасыщенных углеводородных мономеров находит широкое практическое применение. Процессы катионной полимеризации используют для производства большого количества технически важных полимеров и олигомеров, которые применяются для выпуска шин, смазочных масел, герметиков, клеящих веществ, покрытий, загустителей и др. [3–6]. Важно отметить, что некоторые полимеры можно получить только с помощью процессов катионной полимеризации соответствующих мономеров [1]. Важными достоинствами катионной полимеризации являются высокая скорость, низкий расход катализатора, а так же возможность использования в процессе полимеризации широкого круга мономеров, в том числе 1,3-диенов [1, 3–6].

В литературе сведения о катионной полимеризации носят противоречивый характер. Это связано с недостаточной воспроизводимостью результатов опытов, так как процесс катионной полимеризации чувствителен к микропримесям, содержащимся в мономере и растворителе [3–6].

1.1.1 История развития процесса катионной полимеризации ненасыщенных соединений

Впервые катионную полимеризацию ненасыщенных соединений наблюдал Уотсонн в 1789 г. При взаимодействии скипидара с серной кислотой он наблюдал формирование смолообразного осадка [4]. Несколько позже в 1839 г. Девилль провел первую полимеризацию олефинов, действуя

на стирол галогенидом олова (SnCl_4), т.е. использовал систему, которая через много лет привлекла внимание многих исследователей при изучении процессов катионной полимеризации олефинов [1, 4]. Эффективность серной кислоты и йода, как инициаторов полимеризации стирола и виниловых эфиров, впервые была отмечена Бертло в 1866 г. и Вислиценусом в 1878 г [4]. В работе Бутлерова описана полимеризация изобутилена и пропилена под действием фтористого бора (BF_3), в результате которой были получены низкомолекулярные полимеры [4]. Следует отметить, что систематические исследования процессов катионной полимеризации ненасыщенных соединений начались в середине XX века с освоением промышленного синтеза основных углеводородных ненасыщенных мономеров [1, 4, 5].

1.1.2 Каталитические системы катионной полимеризации

Катализаторами катионной полимеризации может служить широкий круг соединений, которые самопроизвольно или при взаимодействии с другими веществами образуют положительно заряженную частицу [1, 4–8]. Наиболее распространенными катализаторами катионной полимеризации являются протонные кислоты (H_2SO_4 , HClO_4 , HCl , H_3PO_4 и др.) и апротонные кислоты (кислоты Льюиса) [1, 6]. Так же используются в качестве катализатора соли карбония (Ph_3C^+) и соли оксония (R_3O^+), взятые с комплексными противоположно заряженными ионами ($[\text{SnCl}_5]^-$), галогены (I_2 , ICl) [1, 5, 6].

При использовании в качестве катализаторов протонных кислот иницирование осуществляется за счет присоединения протона кислоты к мономеру [4]. Протонные кислоты условно подразделяются на три группы. К первой группе относят относительно слабые кислоты (уксусная, моно-, ди-, трихлоруксусная кислоты и др.). Вторая группа протонных кислот представлена кислотами «средней силы» (фосфорная, серная, фторсульфоновая и др.). Очень сильные кислоты (трифторметансульфоновая и хлорная) образуют третью группу. Сильные протонные кислоты наиболее

реакционноспособны в процессах полимеризации ненасыщенных углеводородных соединений, а активность слабых кислот проявляется только при проведении полимеризации в более жестких условиях [6].

Апротонные кислоты (кислоты Льюиса) относятся обычно к группе координационно-ненасыщенных солей металлов общей формулы MeX_n (где Me – металл, а X – галоген), например, $TiCl_4$, $AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$, $FeCl_3$ и др. [7]. Применение данного типа соединений в качестве катализаторов катионной полимеризации требует присутствия в системе или реакционной массе других соединений – сокатализаторов, являющихся донорами протонов. Сокатализаторами могут быть такие вещества, как вода, спирты, органические и протонные кислоты, галогеналкилы и т.д. [1, 4–7]. Эффективность кислот Льюиса зависит от природы мономера и условий проведения полимеризации. При взаимодействии компонентов каталитической системы формируется комплекс катализатора и сокатализатора, который генерирует протоны или карбокатионы и вызывает катионную полимеризацию ненасыщенных соединений [1, 6–8].

Для каждой каталитической системы подбирается оптимальное соотношение катализатора к сокатализатору [1, 3, 6]. При данном соотношении скорость полимеризации максимальна, а изменение этого соотношения в ту или иную сторону приводит к уменьшению скорости и выхода полимера [1, 3].

В работе [3] наиболее часто используемые кислоты Льюиса условно разделены на две группы: сильные кислоты Льюиса ($VOCl_3$, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $Al(C_2H_5)Cl_2$ и др.) и слабые кислоты Льюиса ($TiCl_4$, $SnCl_4$, $ZnBr_2$, $ZnCl_2$ и др.). В первом случае процесс полимеризации протекает с высокой скоростью без дополнительных добавок сокатализатора в каталитическую систему. Сокаталитическое действие в процессе полимеризации оказывают микропримеси воды и другие протонодонорные соединения, которые невозможно удалить из исходных реагентов при самой тщательной осушке. Полимеризация в присутствии кислот Льюиса второй группы в отсутствие

сокатализатора протекает с чрезвычайно низкой скоростью, однако дополнительное введение протонодонных соединений значительно повышает скорость полимеризации. Общие скорости полимеризации в некоторых каталитических системах могут быть ниже при использовании более сильной кислоты Льюиса, чем более слабой (например, VF_3 против VCl_3 или VBr_3) [6]. Природа каталитической системы влияет на относительные скорости инициирования, роста и ограничения растущей цепи, и, следовательно, на молекулярно-массовое распределение (ММР) образующегося полимера [1].

1.1.3 Некоторые сведения о механизме процесса катионной полимеризации

Катионная полимеризация как и другие цепные процессы состоит из трех основных этапов. Это реакция иницирования, включающая образование активных центров, реакция роста цепи и реакция ограничения роста цепи, которая заключается в передаче растущей цепи на компоненты каталитической системы или в гибели активных центров [1, 5–8].

Иницирование является необходимым условием для любого цепного процесса. Реакция иницирования в катионной полимеризации заключается во взаимодействии протона или карбокатиона с мономером [1, 7]. Следующая важная элементарная реакция – это рост полимерной цепи, при которой происходит последовательное присоединение молекул мономера к растущей полимерной цепи [1, 7, 8]. Если карбокатион, находящийся на конце растущей цепи, недостаточно устойчив, то возможна его изомеризация [6]. В этом случае на стадии роста цепи протекает внутримолекулярная перегруппировка за счет переноса гидрид-иона или карбаниона. Для широкого круга мономеров такая перегруппировка исключается в связи с относительной стабильностью растущего карбокатиона и высоких скоростей роста цепи [1, 4, 6, 7].

Реакции ограничения роста цепи могут протекать путем взаимодействия активного центра полимеризации с растворителем,

различными агентами переноса, возможными примесями или специально введенными веществами [1, 6–8]. Реакция с захватом фрагмента противоиона приводит к кинетическому обрыву цепи [1].

Растворитель может участвовать в стабилизации образующихся активных центров или изменять их реакционную способность [1, 8]. Влияние, оказываемое растворителем, зависит от полярности среды, сольватирующей способности растворителя, и возможного сокаталитического действия [8]. Некоторые растворители способны образовывать комплексы с кислотой Льюиса, которые в дальнейшем участвуют в реакциях инициирования и роста цепи в процессе полимеризации. Образование таких комплексов существенно изменяет активность каталитической системы [1]. Кроме того растворитель может принимать участие в реакциях передачи цепи и изменять молекулярные массы образующегося полимера [1, 5].

Примеси оказывают различное влияние на процесс катионной полимеризации в зависимости от их количества в системе [1, 5, 7]. В большинстве случаев при малых концентрациях примеси выступают как сокатализатор, тем самым увеличивая скорость процесса. Однако большие концентрации примесей приводят к обратному эффекту, так как примеси вступают в реакции ограничения растущей цепи [1].

Таким образом, скорость катионной полимеризации, молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение можно регулировать на основе знаний механизма процесса полимеризации.

1.1.4 Промышленные процессы производства полимеров с использованием реакции катионной полимеризации

В промышленности наибольшее количество полимеров с использованием метода катионной полимеризации получают на основе 2-метилпропена (изобутилена) [6]. Все производимые в промышленности полимеры изобутилена можно подразделить на следующие группы:

1. Бутилкаучуки – представляющие собой статистические сополимеры изобутилена с небольшим количеством изопрена. Процесс производства заключается в сополимеризации изобутилена с изопреном в среде метилхлорида или изопентана в присутствии $AlCl_3$ или $Al(C_2H_5)_{1.5}Cl_{1.5}$ при низких температурах [1, 5]. Бутилкаучук обладает уникальной газонепроницаемостью и используется в шинной, строительной, резинотехнической и других областях промышленности [1, 4, 6].

2. Высокомолекулярные гомополимеры изобутилена – полиизобутилены. Полиизобутилены со средней и высокой молекулярной массой используются в качестве полимерной основы при производстве герметиков и клеев. Низкомолекулярные полиизобутилены применяются для получения синтетических смазочных масел [1, 6].

3. Полибутилены – низкомолекулярные сополимеры изобутилена с небольшим количеством *n*-бутенов [1]. Полибутилены широко применяются в качестве пластификаторов при производстве пленок и изоляционных материалов [6].

Другими важными промышленными полимерами, производимыми методами катионной полимеризации, являются углеводородные смолы, которые получают полимеризацией смесей алифатических или ароматических олефинов пиролизных фракций в присутствии различных кислот Льюиса [6]. Выпускаемые углеводородные смолы можно разделить на следующие группы:

1. Инден-кумароновые смолы, представляющие собой сополимеры индена и других компонентов коксохимии.

2. Алифатические углеводородные смолы, состоящие из сополимеров олефинов и диенов, входящих в состав пиролизной C_5 -фракции, таких как циклопентадиен, изопрен, 1,3-пентадиен, 2-метилбутен-2, 2-метилбутен-1, 3-метилбутен-1.

3. Ароматические углеводородные смолы, состоящие из сополимеров ароматических олефинов, входящих в состав пиролизной C_9 -фракций (стирол, α -метилстирол и др.).

Углеводородные смолы в зависимости от молекулярной массы представляют собой вязкие жидкости или твердые термопластичные смолы и используются в качестве добавок к клеям, уплотнителям и герметикам, типографским краскам, резинам, защитным покрытиям и т.д. [3, 4, 6].

К алифатическим углеводородным смолам можно отнести синтетический олигопипериленовый каучук марки СКОП, который представляет собой низкомолекулярный сополимер 1,3-пентадиена с небольшим количеством 2-метилбутен-2 и 2-метилбутен-1 [3]. Максимальный объем производства каучука СКОП составлял более 40 тыс. тонн в год в конце XX века. Данный полимер широко используется в производстве лакокрасочных и герметизирующих материалов.

Другим типом полимеров, получаемых с помощью метода катионной полимеризации, являются поливиниловые эфиры. Процесс полимеризации виниловых эфиров в промышленности протекает под действием $AlCl_3$, $SnCl_4$, BF_3 или его комплексов с диэтиловым эфиром [1, 6]. Поливиниловые эфиры применяют в производстве клеев и лаков, обладающих высокой адгезией к пластикам и металлам, красок, чернил, бумаги, покрытий, моющих и косметических средств, в качестве присадки к смазочным маслам [6].

Методом катионной полимеризации в опытно-промышленном масштабе производят полиэфиры (полиэтиленоксид, полипропиленоксид, поли-3,3-бис(хлорметил)оксетан, политетрагидрофуран), полиформальдегид, полиэтиленимины, полифосфонитрилы (полидихлорфосфазен), полиорганосилоксаны (полидиметилсилоксан) и другие полимеры, содержащие гетероатом [1, 6].

Таким образом, реакция катионной полимеризации различных мономеров имеет важное практическое значение и широко используется в промышленности для получения разнообразных полимеров.

1.2 Катионная полимеризация 1,3-пентадиена

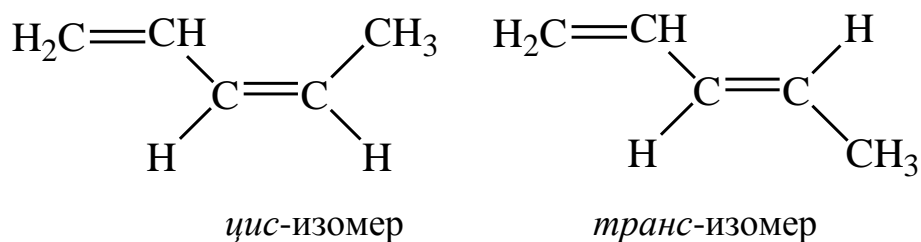
1.2.1 Классические работы по полимеризации 1,3-пентадиена

Систематические исследования реакции катионной полимеризации 1,3-пентадиена (пиперилена) начались с развития процессов нефтехимии, в которых этот мономер образуется в достаточных количествах [2, 3, 9–10]. Начиная с середины XX века для промышленного получения ряда олефинов, таких как этилен и пропилен, активно применяется процесс пиролиза углеводородного сырья. При пиролизе прямогонных бензинов протекают побочные реакции с образованием сопряженных диенов, в том числе и 1,3-пентадиена [9, 10]. На сегодняшний день в России пиролиз бензина применяется на различных нефтехимических заводах, например, ОАО "Нижнекамскнефтехим", ОАО "Салаватнефтеоргсинтез", ОАО "Уфаоргсинтез".

Кроме того, 1,3-пентадиен является крупнотоннажным побочным продуктом при промышленном получении изопрена методом двухстадийного дегидрирования изопентана [2, 9, 10]. На сегодняшний день данный способ получения изопрена применяется на ЗАО "Стерлитамакский СК" и ОАО "Нижнекамскнефтехим".

Из литературы известно, что 1,3-пентадиен активно вступает в полимеризацию и сополимеризацию по катионному механизму с образованием низкомолекулярных полимеров [3, 5]. Необходимо отметить, что только катионная полимеризация 1,3-пентадиена обеспечивает высокую скорость и выход полимера за технологически удобное время процесса [3, 4]. Таким образом, процесс получения полимеров и сополимеров методом катионной полимеризации 1,3-пентадиена представляет собой эффективный способ утилизации этого крупнотоннажного побочного продукта нефтехимии.

Образующийся в промышленном производстве 1,3-пентадиен существует в виде *цис*- и *транс*-изомеров [9]:



Впервые катионную полимеризацию 1,3-пентадиена осуществил Беркенгейм, действуя на мономер разбавленной серной кислотой [3]. Наблюдая образование смолы, он идентифицировал образующийся продукт, как димер 1,3-пентадиена, хотя точное строение установлено не было. Позднее авторы работы [11] обнаружили, что продукт полимеризации 1,3-пентадиена под действием серной кислоты представляет собой смесь изомеров, состоящих из десяти атомов углерода и шестнадцати атомов водорода с двумя двойными несопряженными связями.

В работе [12] изучались особенности катионной полимеризации *цис*- и *транс*-изомеров 1,3-пентадиена под действием различных кислот Льюиса в присутствии добавок необходимого количества воды в систему. Было установлено, что для проведения полимеризации 1,3-пентадиена с высоким выходом полимера под действием каталитических систем на основе AlCl_3 , AlBr_3 или $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ достаточно 0.001 мас.% воды в реакционной массе, в то время как при использовании SnCl_4 , TiCl_4 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ требуется мольное соотношение H_2O к кислоте Льюиса в системе не менее 0.5. В данной работе впервые отмечается более реакционноспособный *транс*-изомер 1,3-пентадиена по сравнению с *цис*-изомером [12]. Была обнаружена более высокая вероятность образования нерастворимой фракции (НФ) в составе полимера при полимеризации *цис*-изомера 1,3-пентадиена по сравнению с *транс*-изомером. Кроме того было установлено, что синтезированный полимер характеризуется пониженной ненасыщенностью. По мнению авторов [12], данные особенности связаны с меньшей активностью *цис*-изомера и его тенденцией к межмолекулярным реакциям, в результате которых происходит сшивание полимерных цепей. Авторы предполагают,

что при полимеризации *цис*- и *транс*-изомеров 1,3-пентадиена в более полярных растворителях образование НФ в полимере не происходит за счет протекания реакции передачи цепи на растворитель. На основании анализа ИК- и ^1H ЯМР-спектров было показано, что ненасыщенная часть полимерной цепи поли-1,3-пентадиена состоит из 1,4-*транс*-звеньев (30–66 мол.%) и 1,2-*транс*-звеньев (13–25 мол.%) и в некоторых случаях присутствуют 3,4-звенья (до 7 мол.%) [12].

Катионная полимеризация смеси *цис*- и *транс*-изомеров 1,3-пентадиена под действием фосфорной кислоты описана в работе [13]. При исследовании влияния изомерного состава 1,3-пентадиена на скорость процесса полимеризации было найдено, что *транс*-изомер более активен, чем *цис*-изомер. Высокую конверсию смеси *цис*- и *транс*-изомеров 1,3-пентадиена за короткое время процесса авторы работы [13] объясняют возможной реакцией изомеризации *цис*-изомера в *транс*-изомер под действием фосфорной кислоты. Было установлено, что при увеличении концентрации H_3PO_4 увеличивалась конверсия 1,3-пентадиена и скорость полимеризации [13].

В работе [14] исследовалась реакция полимеризации *цис*- и *транс*-изомеров 1,3-пентадиена под действием каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$. Было установлено, что повышение температуры процесса от минус 78 до плюс 40 °C приводило к уменьшению ненасыщенности полимера от 78 до 41 мол.% для *транс*-изомера и от 75 до 62 мол.% для *цис*-изомера. Кроме того, на основании анализа ИК- и ^1H ЯМР-спектров в работе показана практически одинаковая микроструктура ненасыщенной части поли-1,3-пентадиена независимо от изомерного состава исходного мономера. Строение ненасыщенной части полимерной цепи характеризовалось преимущественным содержанием 1,4-*транс*- и 1,2-*транс*-звеньев и отсутствием звеньев 1,4-*цис*-конфигурации [14].

Таким образом, можно сделать вывод, что согласно литературным данным оба изомера 1,3-пентадиена вступают в реакцию катионной

полимеризации под действием различных каталитических систем. Независимо от состава изомерной смеси образуются полимеры с примерно одинаковой микроструктурой.

Литературные данные о влиянии природы кислот Льюиса на процесс катионной полимеризации 1,3-пентадиена носят противоречивый характер, так как помимо кислоты Льюиса необходимо учитывать природу и концентрацию инициатора полимеризации, присутствующего в системе.

Значительное количество работ в литературе посвящено изучению катионной полимеризации 1,3-пентадиена в присутствии каталитических систем на основе тетрахлорида титана [14–20]. Это связано с разработкой промышленного процесса получения олигопипериленового каучука марки СКОП, основанного на катионной полимеризации 1,3-пентадиена под действием каталитической системы $TiCl_4-H_2O$ [15–18].

Известно, что при использовании чистого тетрахлорида титана без добавок инициаторов полимеризации в реакционную массу, полимеризация 1,3-пентадиена протекает с низким выходом полимера [3, 15, 16]. Так, по данным работы [15] при использовании в качестве растворителя *n*-гексана выход поли-1,3-пентадиена составлял 40 мас.% за 96 часов процесса. При переходе от алифатического растворителя к более полярным растворителям – толуолу, хлористому метилену, дихлорэтану, скорость полимеризации 1,3-пентадиена увеличивалась [15] (рисунок 1).

Присутствие в системе такого протонодонорного инициатора, как вода, существенно ускоряло процесс полимеризации в присутствии тетрахлорида титана [12, 15, 16] (рисунок 2).

В работе [17] исследовалась микроструктура поли-1,3-пентадиена, полученного методом катионной полимеризации под действием каталитической системы $TiCl_4-H_2O$. Установлено, что при повышении температуры процесса полимеризации от 20 до 130 °С уменьшалась ненасыщенность полимера от 92 до 42 мол.%, содержание НФ в полимере

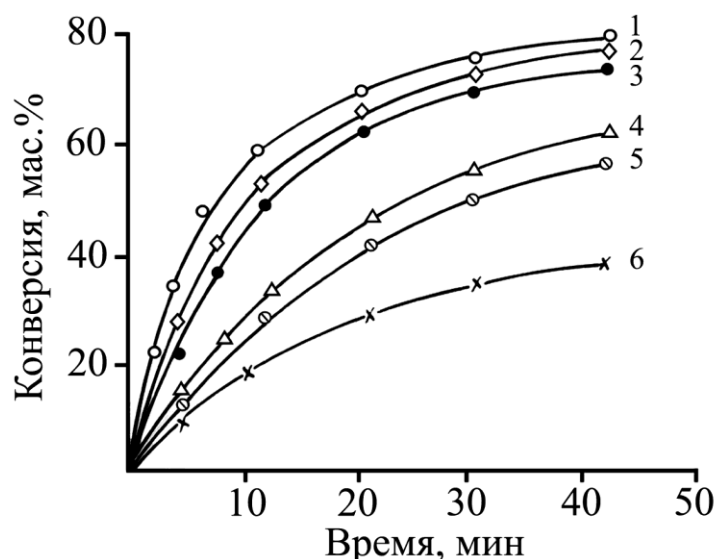


Рисунок 1 – Кинетические кривые полимеризации 1,3-пентадиена в зависимости от его изомерного состава (1–3) и природы растворителя (4–6).

1 – *транс*-1,3-пентадиен; 2 – смесь изомеров; 3 – *цис*-1,3-пентадиен, растворитель – толуол. 4 – толуол; 5 – CCl_4 ; 6 – гептан, смесь изомеров 1,3-пентадиена (по данным работы [15])

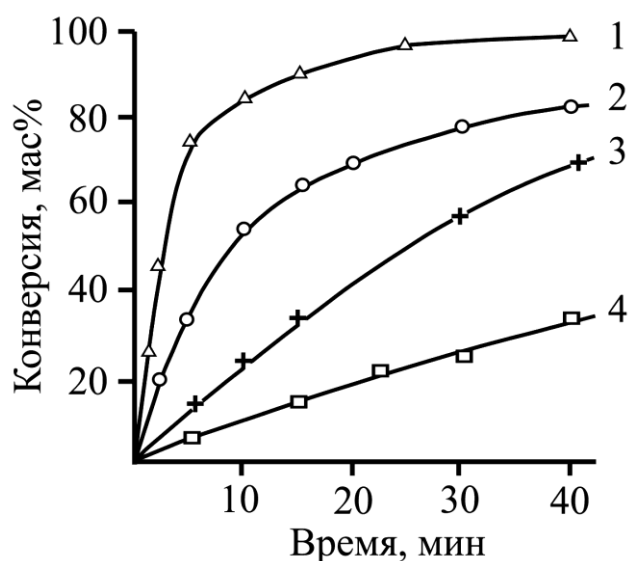


Рисунок 2 – Кинетические кривые полимеризации 1,3-пентадиена при 70 °C в среде толуола при содержании воды в реакционной массе 0.025 (1), 0.020 (2), 0.015 (3), 0.010 мас.% (4) (по данным работы [15])

увеличивалось от 0.10 до 1.50 мас.%. При анализе ИК-спектра было установлено, что суммарное содержание 1,2-*транс*- и 1,4-*транс*-звеньев (966 см^{-1}) составляет 94 мол.%, 1,4-*цис*-звеньев (750 см^{-1}) – 6 мол.%, а 1,2-*цис*- (727 см^{-1}) и 3,4-звенья (910 см^{-1}) отсутствуют. По мнению авторов [17], сигнал на ^1H ЯМР-спектре с химическим сдвигом 1.09 м.д. относится к

метильным протонам 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-звеньев, сигнал с химическим сдвигом 1.39 м.д. – к метиленовым протонам 1,2-звеньев, сигнал с химическим сдвигом 1.68 м.д. – к метильным протонам 1,2-*транс*-звеньев, мультиплет при 2.15 м.д. – к метиновым протонам 1,4- и 1,2-*транс*-звеньев и метиленовым протонам 1,4-звеньев (рисунок 3). На основании ИК- и ЯМР-спектров определена микроструктура ненасыщенной части полимерной цепи синтезированного поли-1,3-пентадиена, которая состоит из 1,4-*транс*- (73 мол.%), 1,2-*транс*- (20 мол.%), 1,4-*цис*-звеньев (7 мол.%). В структуре полимера отсутствуют 1,2-*цис*- и 3,4-звенья [17].

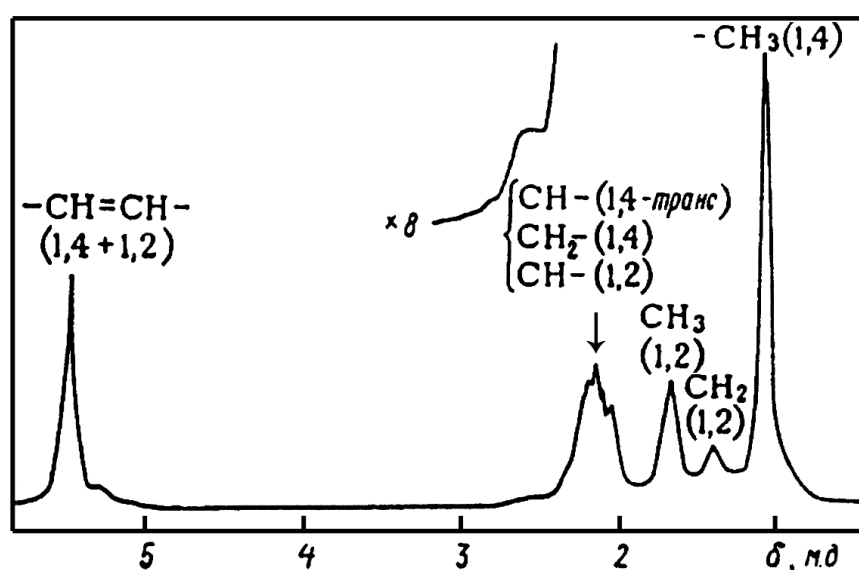


Рисунок 3 – ^1H ЯМР спектр поли-1,3-пентадиена (по данным работы [17])

Анализ ^{13}C ЯМР спектра свидетельствует о блочном распределении 1,4-1,4, 1,2-1,2 и 1,4-1,2 диад звеньев с содержанием 70, 20 и 10 мол.% соответственно (рисунок 4). При увеличении температуры процесса полимеризации 1,3-пентадиена микроструктура ненасыщенной части полимерной цепи практически не изменяется [17].

Одним из недостатков каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ является сложное регулирование молекулярных характеристик поли-1,3-пентадиена и возможное образование сшитого нерастворимого полимера даже при низких конверсиях мономера [15–17]. Для решения данной проблемы проводились исследования по введению различных регуляторов молекулярной массы

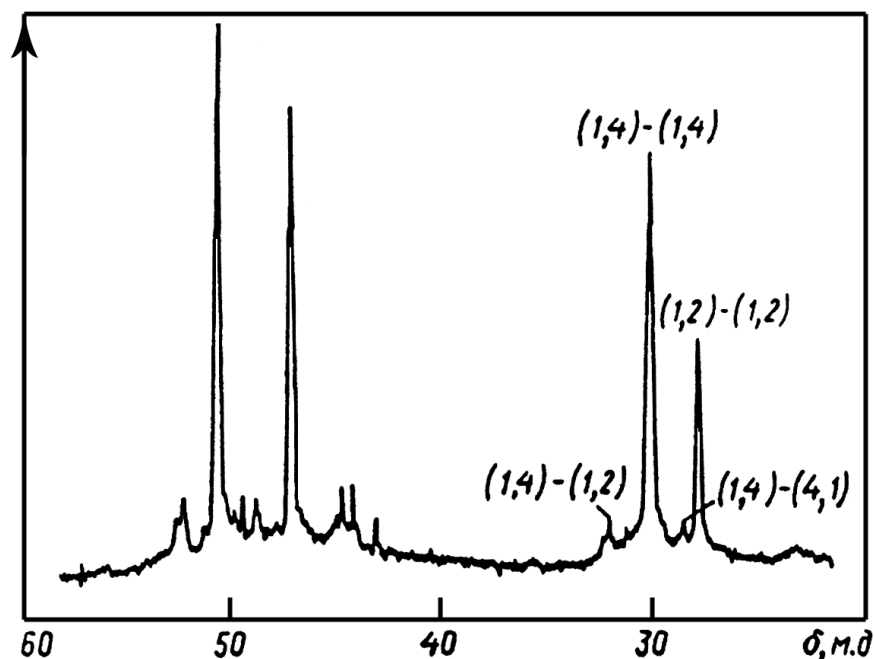


Рисунок 4 – ^{13}C ЯМР спектр поли-1,3-пентадиена (по данным работы [17]) полимера [18–20]. Авторы работы [18] исследовали влияние метилбутонов различного строения на молекулярные параметры поли-1,3-пентадиена. Установлено, что добавление в мономерную смесь 12–15 мас.% 2-метилбутена-1 или 2-метилбутена-2 полностью подавляют процесс образования НФ в составе поли-1,3-пентадиена, а 20–25 мас.% – устраняет образование высокомолекулярной фракции в полимере. По мнению авторов [18] данный эффект наблюдался благодаря участию этих олефинов в реакции передачи растущей полимерной цепи на метилбутены.

В работах [19, 20] проводились исследования по влиянию добавок ацетона на молекулярные параметры поли-1,3-пентадиена. Обнаружено, что добавление ацетона в реакцию массу приводило к возникновению индукционного периода на кинетических кривых полимеризации 1,3-пентадиена под действием каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$. Из приведенных данных работ [19, 20] следует, что добавка ацетона в количестве $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л исключала процесс образования НФ в полимере, а также приводила к снижению средних молекулярных масс поли-1,3-пентадиена вследствие участия ацетона в реакции передачи растущей цепи.

Большое число публикаций посвящено исследованию катионной

полимеризации 1,3-пентадиена в присутствии комплексов трифторида бора: $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ и др. [21, 22]. В работе [21] полимеризация 1,3-пентадиена осуществлялась в хлористом метиле при температуре 0 °С в присутствии эфирата трифторида бора. Без введения добавок наблюдалась низкая скорость полимеризации. Так, за 1 час процесса выход поли-1,3-пентадиена составлял 8.6 мас.% [21]. Добавление воды в реакционную смесь заметно повышало скорость полимеризации 1,3-пентадиена [22].

Отличительной особенностью использования галогенидов алюминия в качестве катализаторов реакции катионной полимеризации 1,3-пентадиена являлась высокая скорость полимеризации без добавок протонодонорных соединений в реакционную массу [13, 23–25]. Считается, что данный факт связан с высокой гигроскопичностью порошкообразного хлорида алюминия и невозможностью полного удаления воды и других микропримесей из этой кислоты Льюиса даже с помощью специальных методов [24]. По-видимому, микропримеси воды, адсорбированные на AlCl_3 , и являются инициаторами полимеризации 1,3-пентадиена.

Установлено что, при полимеризации 1,3-пентадиена в присутствии AlCl_3 наблюдалось формирование НФ в полимере уже при низких конверсиях 1,3-пентадиена. Так, полимеризация 1,3-пентадиена под действием трихлорида алюминия в *n*-пентане при температуре 20 °С в течение двух часов протекала с выходом полимера 78 мас.%, при этом содержание НФ в полимере составляло 45 мас.% [23].

В работе [24] изучалась зависимость концентрации трихлорида алюминия на процесс полимеризации 1,3-пентадиена в *n*-гексане при комнатной температуре. Установлено, что при увеличении содержания AlCl_3 выход полимера возрастает, но при этом повышалось содержание НФ в полимере (таблица 1). Авторы работы [24] изучали влияние добавки безводного хлористого водорода (HCl) на содержание НФ в поли-1,3-пентадиене, полученного в присутствии трихлорида алюминия. Показано,

что добавление различных концентраций HCl не оказывали заметного влияния на содержание НФ в поли-1,3-пентадиене.

Таблица 1 – зависимость выхода поли-1,3-пентадиена и содержания растворимой (РФ) и нерастворимой (НФ) фракций в полимере от концентрации трихлорида алюминия. $[C_5H_8] = 2.3$ моль/л; 20 °С; 2 часа; *n*-гексан; (по данным работы [24])

Концентрация $AlCl_3$, моль/л	Общий выход полимера, мас.%	Содержание фракций, мас.%	
		РФ	НФ
$0.38 \cdot 10^{-2}$	20	25	75
$0.50 \cdot 10^{-2}$	35	47	53
$0.77 \cdot 10^{-2}$	50	54	46
$2.30 \cdot 10^{-2}$	93	61	39
$2.30 \cdot 10^{-2*}$	83.5	59	41
$3.50 \cdot 10^{-2}$	85.5	53	47

* – $AlCl_3$ дважды сублимировался перед процессом полимеризации.

В работе [25] исследовалось влияние исходной концентрации 1,3-пентадиена на выход и молекулярные характеристики полимера. Было обнаружено, что при повышении исходной концентрации мономера от 0.5 до 2.3 моль/л увеличивался выход полимера с 74 до 93 мас.%, однако наблюдалось повышение содержания НФ в полимере с 6 до 41 мас.%. Зависимости конверсии мономера от времени процесса полимеризации для каждой исследуемой концентрации представлены на рисунке 5.

Авторы работы [26], исследовали влияние ароматических растворителей на полимеризацию 1,3-пентадиена в среде *n*-гексана. При введении в реакционную массу ароматических растворителей при мольном соотношении к $AlCl_3$, равном 10 к 1, выход полимера практически не изменялся, в то время как содержание НФ в полимере снижалось с 31.1 до 30.8 мас.% в присутствии добавок бензола, 4.2 мас.% – при добавлении толуола, 1.0 мас.% – при добавлении *o*-ксилола. Такое снижение содержания

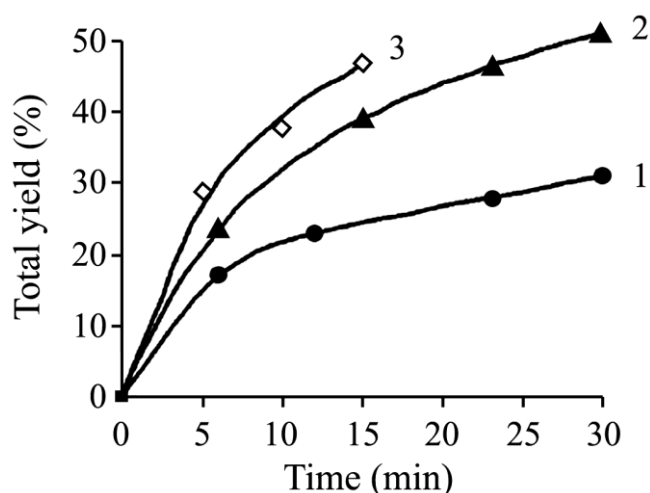


Рисунок 5 – Кинетические кривые полимеризации 1,3-пентадиена при 20 °С и начальных концентрациях мономера 1.0 (1), 1.6 (2) и 2.3 моль/л (3).
 $[AlCl_3] = 2.3 \cdot 10^{-2}$ моль/л; *n*-пентан (по данным работы [25])

НФ авторы работы [26] связывали с протеканием реакции передачи растущей цепи на ароматический растворитель.

С целью подавления процесса образования НФ в полимере при катионной полимеризации 1,3-пентадиена в присутствии каталитической системы на основе $AlCl_3$ исследовалось влияние различных модифицирующих добавок. Введение в реакционную массу таких добавок, как *трет*-бутилхлорид, *трет*-бутилбромид, 1-хлор-2-метилпропан в количестве 0.06–0.10 моль/л полностью подавляли процесс образования НФ в полимере, однако выход поли-1,3-пентадиена снижался с 64 до 62, 53 и 58 мас.%, соответственно [27]. По мнению авторов [27], данный эффект наблюдался благодаря протеканию реакции передачи растущей цепи на галогеносодержащие углеводороды, препятствующей сшиванию полимера.

Ряд работ [28–31] посвящен изучению влияния некоторых электронодонорных соединений (ЭДС) на молекулярные параметры поли-1,3-пентадиена. Авторами установлено, что «сильные» ЭДС, такие как трифенилфосфин, трибензиламин, диметилсульфид полностью подавляют процесс катионной полимеризации 1,3-пентадиена под действием $AlCl_3$ [28, 29]. Добавление «слабых» ЭДС, таких как дифенилсульфид в реакционную массу снижало содержание НФ в полимере с 34 до 23 мас.%, одновременно

среднечисленные молекулярные массы полимера в РФ уменьшались с 14100 до 9200 г/моль [28]. Аналогичное уменьшение содержания НФ и молекулярных масс в растворимой части поли-1,3-пентадиена наблюдалось при введении диэтилового эфира, что, по мнению авторов работы [28], связано с наличием реакции передачи растущей цепи на диэтиловый эфир. Добавление три-*n*-толлиламина в реакционную смесь приводило к снижению содержания НФ в полимере с 39 до 6 мас.%, не уменьшая содержания высокомолекулярной фракции в его растворимой части [31].

В работе [32] изучалась полимеризация 1,3-пентадиена в присутствии каталитической системы на основе трихлорида железа в среде *n*-гексана. Как отмечалось в статье, в трихлориде железа были обнаружены микропримеси воды и хлористого водорода, которые, по-видимому, и являлись инициаторами полимеризации 1,3-пентадиена. Полимеризация 1,3-пентадиена под действием трихлорида железа характеризовалась невысокой скоростью. Образующийся полимер содержал значительное количество НФ (таблица 2). Повышение концентрации трихлорида железа в реакционной

Таблица 2 – зависимость выхода полимера, содержания растворимой фракции (РФ) и молекулярных параметров поли-1,3-пентадиена от исходной концентрации мономера. $[FeCl_3] = 0.13$ моль/л; 20 °С; 30 минут; *n*-гексан (по данным работы [32])

$[C_5H_8]$, моль/л	Общий выход, мас.%	РФ, мас.%	M_n , г/моль	M_w/M_n	Н, мол.%
0.5	100	63	1400	15.5	45
1.0	100	100	2300	23.9	–
2.0	81	73	2000	9.3	–
4.0	51	70	2500	5.2	–
8.0	79	74	2900	5.6	78
10.0	74	46	3400	8.6	–

смеси повышало выход полимера, не оказывая влияния на содержание НФ в его составе. При дополнительной осушке мономера, растворителя и $FeCl_3$ с

помощью специальных методов выход поли-1,3-пентадиена снижался с 65 до 36 мас.%, без изменения содержания НФ в полимере. Авторами [32] была отмечена более низкая реакционная способность *цис*-изомера по сравнению с *транс*-изомером 1,3-пентадиена в реакции полимеризации под действием трихлорида железа.

1.2.2 Современные тенденции и перспективы развития процессов катионной полимеризации 1,3-пентадиена

Было установлено, что ненасыщенная часть полимерной цепи поли-1,3-пентадиена может иметь как минимум пять возможных конфигураций, а также их сочетаний [33] (рисунок 6).

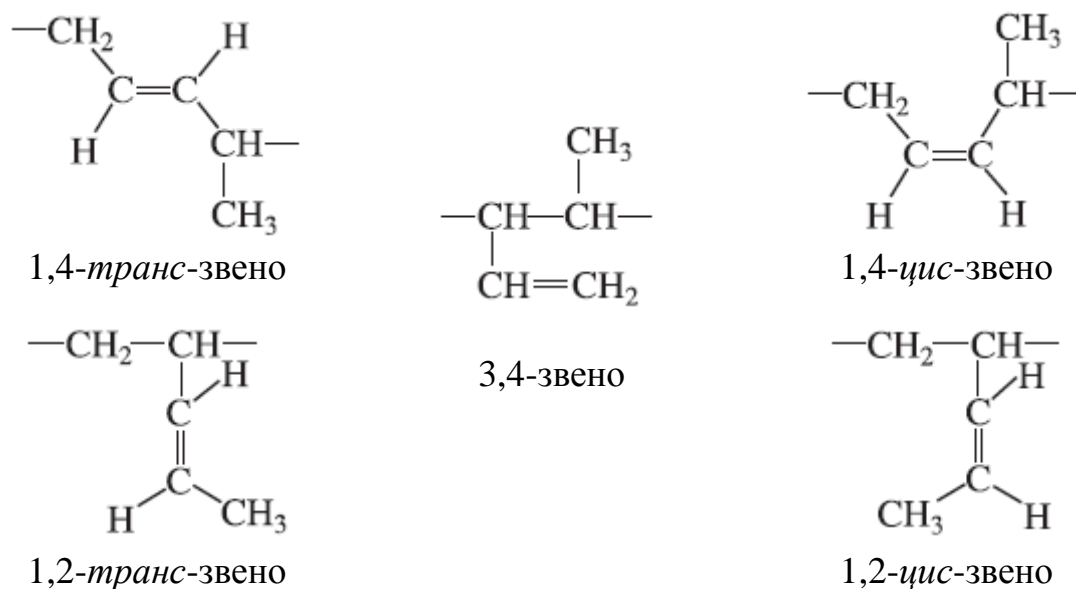


Рисунок 6 – Строение звеньев полимерной цепи поли-1,3-пентадиена (по данным работы [33])

До недавнего времени микроструктура поли-1,3-пентадиена, синтезируемого под действием различных каталитических систем, изучалась с помощью комбинирования методов ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии [34, 35]. С развитием методов ^{13}C ЯМР-спектроскопии были разработаны новые методы определения содержания структурных звеньев в составе поли-1,3-пентадиена.

Так, в работе [36] с помощью ^{13}C ЯМР-спектроскопии высокого разрешения изучалась микроструктура полимеров, полученных в процессе

полимеризации *цис*- или *транс*-1,3-пентадиена в присутствии каталитической системы $TiCl_4-H_2O$. Содержание структурных звеньев в поли-1,3-пентадиене представлено в таблице 3.

Таблица 3 – микроструктура поли-1,3-пентадиена, синтезируемого из *транс*-(1) или *цис*-1,3-пентадиена (2) под действием каталитической системы $TiCl_4-H_2O$ (по данным работы [36])

Структура звена поли-1,3-пентадиена	Содержание структурных звеньев в полимерной цепи, мол. %	
	1	2
1,4- <i>транс</i> - («голова–хвост»)	54.8	49.4
1,4- <i>транс</i> - («хвост–хвост») – рацемический	4.2	12.8
1,4- <i>транс</i> - («хвост–хвост») – мезо-	4.1	11.9
1,4- <i>транс</i> - (1,2)	8.1	3.4
1,2- <i>цис</i> -	2.1	13.0
1,2- <i>транс</i> -	26.7	9.5
1,4- <i>цис</i> -	0	0
3,4-звено	0	следы

Таким образом, метод ^{13}C ЯМР-спектроскопии высокого разрешения позволяет детально изучить сложную микроструктуру поли-1,3-пентадиена, не прибегая к другим методам [36].

В работе [37] изучалось влияние природы растворителя на полимеризацию 1,3-пентадиена в присутствии каталитической системы на основе трихлорида алюминия. При проведении полимеризации 1,3-пентадиена в среде хлористого метилена наблюдались более высокие выходы полимера по сравнению с полимеризацией этого мономера в среде *n*-пентана (таблица 4). Синтезируемый полимер во всех случаях содержал НФ, однако при проведении процесса в среде хлористого метилена содержание НФ в поли-1,3-пентадиене существенно ниже, чем в полимере, полученном в *n*-

пентане (таблица 4). По мнению авторов [37], уменьшение содержания НФ в составе поли-1,3-пентадиена, синтезируемого в более полярном растворителе – хлористом метиле, связано с более высокой однородностью реакционной массы.

Таблица 4 – зависимость выхода полимера, содержания НФ и молекулярных параметров поли-1,3-пентадиена от природы растворителя. $[C_5H_8] = 1.6$ моль/л, $[AlCl_3] = 2.3 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2 часа (по данным работы [37])

Растворитель	Температура процесса, °С	Выход полимера, мол.%	НФ, мас.%	Молекулярные параметры РФ		Н, мол.%
				M_n , г/моль	M_w/M_n	
<i>n</i> -пентан	20	64	52	2200	10.2	64
<i>n</i> -пентан	-10	30	73	5400	6.0	73
хлористый метилен	20	83	3	2800	25.9	36
хлористый метилен	-10	67	5	4000	2.4	63

Авторы работы [38] исследовали катионную полимеризацию 1,3-пентадиена в присутствии каталитических систем на основе галогенидов цинка. Процесс полимеризации 1,3-пентадиена в присутствии нерастворимых в реакционной массе галогенидов цинка характеризовался чрезвычайно низкой скоростью. Так за десять суток процесса конверсия мономера составила 7.5 и 6.9 мас.% в присутствии $ZnBr_2$ и $ZnCl_2$, соответственно. По мнению авторов работы [38], данный эффект был связан с гетерогенной природой катализатора и отсутствием инициатора в системе. Кроме того процесс полимеризации характеризовался формированием НФ в составе поли-1,3-пентадиена (12.6 и 21.3 мас.% соответственно в случае $ZnBr_2$ и $ZnCl_2$). Предварительное растворение $ZnBr_2$ и $ZnCl_2$ в диэтиловом эфире с целью получения гомогенной каталитической системы в отсутствие

дополнительных добавок инициатора в систему не оказало существенного влияния на уровень активности галогенидов цинка. Введение воды в реакционную массу так же не повлияло на скорость полимеризации 1,3-пентадиена, в то время как введение хлористого водорода и *трет*-бутилхлорида в систему значительно ускоряло процесс полимеризации (таблица 5). Из приведенных данных в работе [38] следует, что наиболее

Таблица 5 – зависимость конверсии мономера и молекулярных параметров поли-1,3-пентадиена от природы и мольного соотношения инициатора (И) к галогениду цинка ($ZnHal_2$). $[C_5H_8] = 2.0$ моль/л, $[ZnBr_2] = [ZnCl_2] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 20 °С; 1 час; хлористый метилен (по данным работы [38])

$ZnHal_2$	И	И/ $ZnHal_2$, моль/моль	Конверсия, мас.%	Молекулярные параметры полимера		
				$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
$ZnBr_2$	HCl	2.0	10.2	0.9	2.2	2.4
		10.0	39.4	0.8	2.4	3.0
	<i>t</i> -BuCl	10.0	66.4	1.1	2.7	2.5
		50.0	99.3	1.2	2.8	2.3
$ZnCl_2$	HCl	2.0	7.3	1.0	2.4	2.4
		10.0	30.6	0.9	2.5	2.8
	<i>t</i> -BuCl	10.0	39.2	1.2	2.7	2.3

активной каталитической системой являлась система $ZnBr_2$ –трихлоруксусная кислота (ТХК). Было установлено, что при повышении температуры полимеризации с минус 15 до плюс 60 °С возрастали скорости полимеризации и выход поли-1,3-пентадиена (рисунок 7). На основании проведенного в работе [38] анализа ^{13}C ЯМР-спектров было показано, что содержание структурных звеньев в поли-1,3-пентадиене, полученного под действием $ZnBr_2$ –ТХК, составляло: 48 мол.% – 1,4-*транс*- звенья с регулярным присоединением звеньев по типу «голова-хвост»; 10 мол.% –

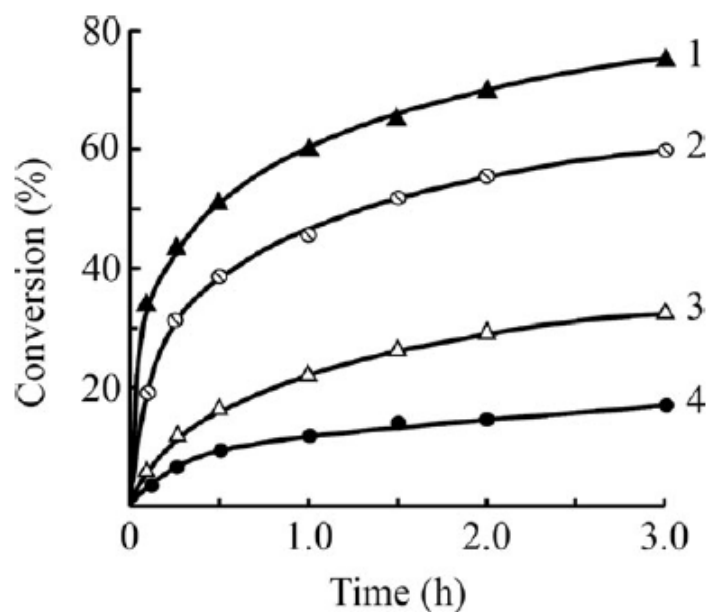


Рисунок 7 – Зависимость конверсии 1,3-пентадиена от времени полимеризации в хлористом метиле при мольном соотношении ТХК к $ZnCl_2$, равном 10, и температурах процесса: 60 (1), 40 (2), 5 (3), $-15\text{ }^{\circ}C$ (4) (по данным работы [38])

1,4-*транс*-звенья с инверсным присоединением звеньев по типу «хвост-хвост»; 11 мол.% – 1,4-*транс*-звенья, связанные с 1,2-структурами; 24 мол.% – 1,2-*транс*-звенья; 7 мол.% – 1,2-*цис*-звенья. В работе [38] был сделан важный вывод, что относительное содержание структурных звеньев в поли-1,3-пентадиене не зависит от температуры процесса полимеризации, природы галогенида цинка и конверсии мономера.

Характерной особенностью процесса полимеризация 1,3-пентадиена под действием гомогенной каталитической системы на основе галогенидов цинка являлось образование полностью растворимых полимеров во всем интервале конверсий мономера [38]. Таким, образом, впервые была обнаружена каталитическая система катионной полимеризации 1,3-пентадиена, в присутствии которой образуется полностью растворимый поли-1,3-пентадиен независимо от условий полимеризации и состава каталитической системы [38]. В этой связи цинковые каталитические системы могут иметь важное практическое значение при синтезе поли-1,3-пентадиена.

В работе [39] исследовалось влияние природы инициатора на катионную полимеризацию 1,3-пентадиена в присутствии каталитических систем на основе тетрахлорида титана. В качестве инициатора полимеризации использовались уксусная, монохлоруксусная, дихлоруксусная, трихлоруксусная, триметилуксусная, стеариновая, валерьяновая кислоты в сочетании с $TiCl_4$. Было установлено, что каталитические системы $TiCl_4$ -дихлоруксусная кислота и $TiCl_4$ -трихлоруксусная кислота являются наиболее активными (рисунок 8). При введении изучаемых карбоновых

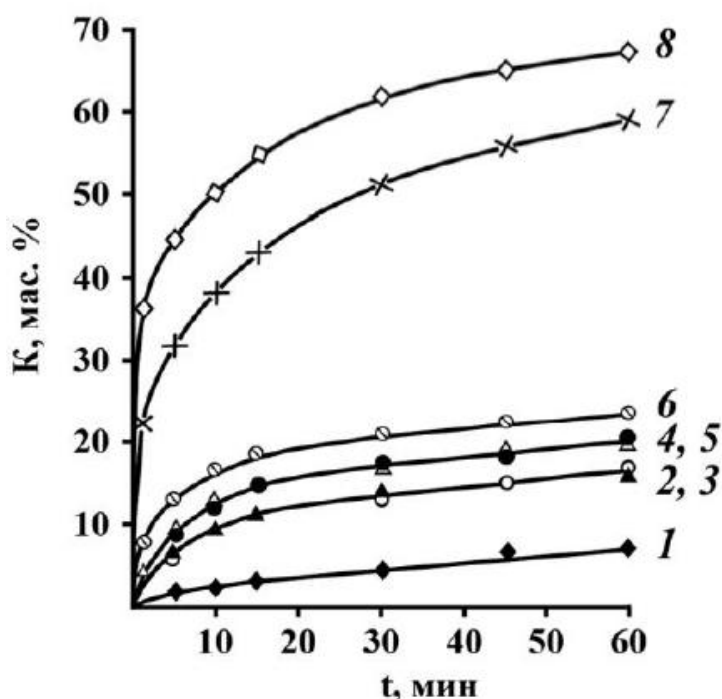


Рисунок 8 – Зависимость конверсии 1,3-пентадиена от времени полимеризации: без добавок инициатора (1), при добавках стеариновой (2), триметилуксусной (3), валерьяновой (4), уксусной (5), монохлоруксусной (6), дихлоруксусной (7) и трихлоруксусной (8) кислот. Мольное соотношение карбоновой кислоты к $TiCl_4$ равно 1.0; 20 °С; хлористый метилен (по данным работы [39])

кислот в каталитическую систему образование НФ в полимере не наблюдалось. Активность каталитических систем $TiCl_4$ -карбоновая кислота увеличивалась при повышении кислотности карбоновой кислоты. По мнению авторов [39] использование более сильных карбоновых кислот в процессе полимеризации приводило к стабилизации активных центров и повышению

их количества в каталитической системе. При увеличении конверсии мономера с 19.1 до 87.5 мас.% в процессе полимеризации 1,3-пентадиена под действием $TiCl_4$ -дихлоруксусная кислота в составе полимера наблюдалось образование высокомолекулярной фракции (рисунок 9). На основании

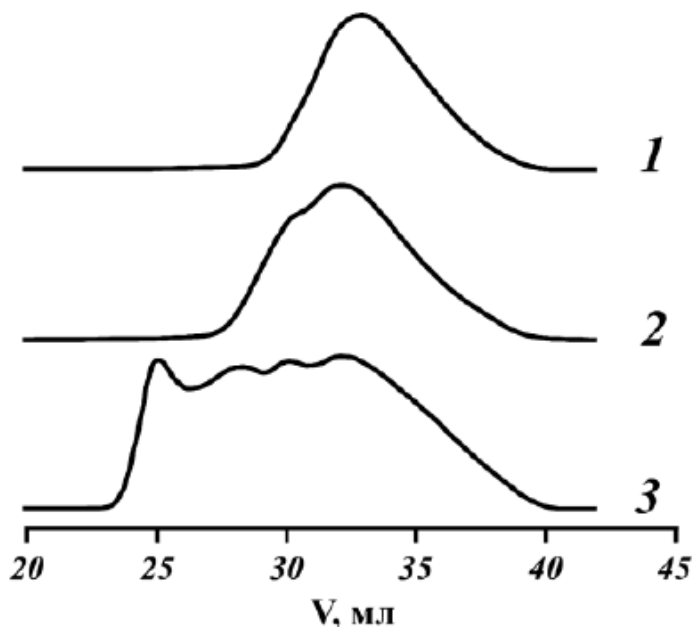


Рисунок 9 – Хроматограммы поли-1,3-пентадиена, синтезируемого при мольном соотношении дихлоруксусной кислоты к $TiCl_4$, равном 0.5, и конверсиях мономера: 19.1 (1), 50.8 (2), 87.5 мас.% (3) (по данным работы [39])

анализа ^{13}C ЯМР-спектров высокого разрешения в работе [39] была показана практически одинаковая микроструктура ненасыщенной части полимерной цепи поли-1,3-пентадиена независимо от природы карбоновой кислоты в каталитической системе с доминированием 1,4-*транс*-звеньев регулярного присоединения (50–53 мол.%). Авторы работы [39] связывали данный факт с одинаковой структурой активных центров полимеризации 1,3-пентадиена. По мнению авторов работы [39], обнаруженные сигналы с химическими сдвигами атомов углерода в области ^{13}C ЯМР-спектров 90–91 и 161–162 м.д. относились к фрагментам трихлоруксусной кислоты, связанных с полимерной цепью. Это свидетельствовало о протекании реакции передачи растущей полимерной цепи на исследуемые карбоновые кислоты [39].

В работе [40] изучалась катионная полимеризация 1,3-пентадиена под

действием каталитической системы $TiCl_4$ –трихлоруксусная кислота (CCl_3COOH) при различных температурах процесса. В начальный момент наиболее высокая скорость полимеризации наблюдалась при температуре процесса минус 70 °С, с последующим ее резким снижением при росте конверсии 1,3-пентадиена. По мнению авторов [40], данный эффект обусловлен более вероятным взаимодействием активных центров полимеризации с ненасыщенными фрагментами полимерной цепи, приводящим к их дезактивации при низких температурах. При увеличении времени процесса повышение температуры полимеризации приводило к росту конверсии мономера (таблица 6). Во всех случаях с ростом конверсии наблюдалось повышение значений средних молекулярных масс и полидисперсности поли-1,3-пентадиена (таблица 6). Было установлено, что при достижении определенной конверсии 1,3-пентадиена в составе полимера образовывалась НФ. Из приведенных данных работы [40] следует, что при понижении температуры процесса полимеризации вероятность передачи растущей цепи на полимер увеличивается.

В работе [41] изучалась полимеризация 1,3-пентадиена в присутствии каталитической системы $TiCl_4$ –трифторуксусная кислота (CF_3COOH). Было установлено, что введение трифторуксусной кислоты в реакционную массу значительно повышает активность каталитической системы. Полимеризация 1,3-пентадиена при мольных соотношениях трифторуксусной кислоты к $TiCl_4$ в каталитической системе от 1 до 5 протекала с образованием полностью растворимого полимера. Однако при повышении концентрации мономера в реакционной массе до 6 моль/л и конверсиях 1,3-пентадиена на уровне 60 мас.% образовывался полимер, содержащий в своем составе 28 мас.% НФ. С ростом конверсии 1,3-пентадиена характер молекулярно-массового распределения поли-1,3-пентадиена менялся с мономодального на бимодальный, так как происходило формирование высокомолекулярной разветвленной фракции вследствие протекания реакции передачи растущей цепи на полимер (рисунок 10).

Таблица 6 – зависимость конверсии мономера и молекулярных параметров поли-1,3-пентадиена от температуры и времени процесса полимеризации. $[C_5H_8] = 8.7$ моль/л, $[CCl_3COOH] = 0.04$ моль/л, $[TiCl_4] = 0.02$ моль/л; *n*-гексан (по данным работы [40])

Температура, °С	Время, мин	Конверсия, мас.%	НФ, мас.%	Молекулярные параметры РФ		
				$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
60	0.25	16.0	0	2.3	5.0	2.2
	0.50	21.7	0	2.3	5.3	2.3
	15.00	62.1	0	5.4	35.3	6.5
	60.00	69.7	0	4.8	45.9	9.6
25	0.25	17.7	0	2.6	6.6	2.5
	0.50	24.4	0	2.8	7.5	2.7
	15.00	53.1	0	4.0	194.4	48.6
	60.00	60.2	2.3	4.0	196.0	49.0
-20	0.25	22.9	0	3.6	10.7	3.0
	0.50	26.5	0	4.4	15.7	3.6
	15.00	45.8	12.5	4.3	221.5	51.5
	60.00	51.4	46.9	4.0	61.4	15.4
-70	0.25	24.9	0	4.5	22.0	4.9
	0.50	28.0	0	4.6	23.1	5.0
	15.00	34.1	55.3	5.1	24.8	4.9
	60.00	36.2	71.9	4.6	18.2	4.0

Независимо от мольного соотношения трифторуксусной кислоты к $TiCl_4$ поли-1,3-пентадиен характеризовался одинаковой микроструктурой ненасыщенной части полимерной цепи. Невысокие и практически не изменяющиеся значения среднечисленной молекулярной массы поли-1,3-пентадиена, по мнению авторов работы [41], объяснялись протеканием реакции передачи растущей полимерной цепи на мономер. По мнению авторов работы [41], реакция передачи растущей цепи на трифторуксусную

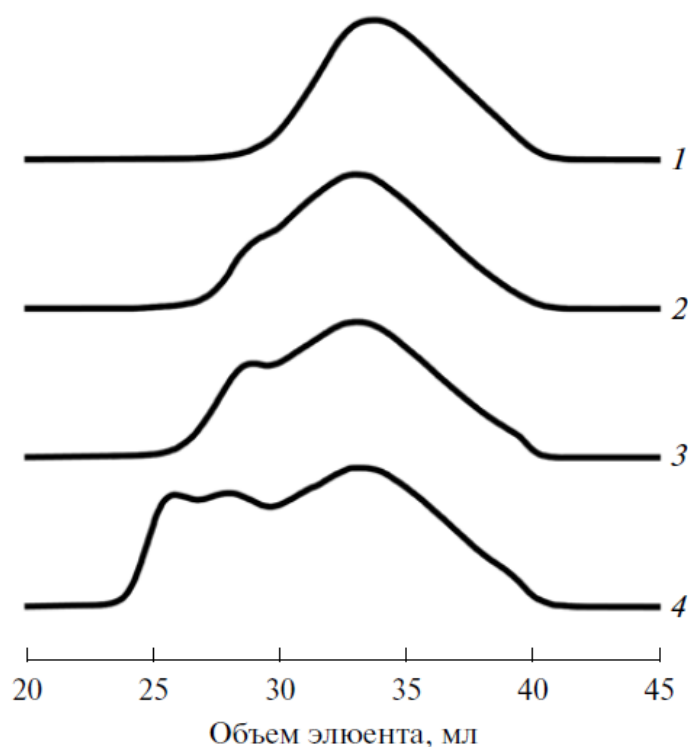


Рисунок 10 – Хроматограммы поли-1,3-пентадиена, синтезированного при мольном соотношении трифторуксусной кислоты к TiCl_4 , равном 2, и конверсиях мономера: 23.0 (1), 42.8 (2), 51.4 (3) и 84.5 (4) мас.%. $[\text{C}_5\text{H}_8] = 4.0$ моль/л; 20 °С; хлористый метилен (по данным работы [41])

кислоту в данном процессе отсутствовала, так как на ^{13}C ЯМР-спектре не было обнаружено сигналов, отвечающих фрагментам трифторуксусной кислоты, присоединенным к полимерной цепи.

В работе [42] изучалась катионная полимеризация 1,3-пентадиена в присутствии каталитической системы TiCl_4 –*трет*-бутилхлорид (*t*-BuCl). Было установлено, что введение в реакционную массу *t*-BuCl при различном мольном соотношении к TiCl_4 значительно повышало выход поли-1,3-пентадиена и скорость процесса полимеризации (рисунок 11). Характерной особенностью данной каталитической системы являлось отсутствие резкого уменьшения скорости процесса полимеризации при росте конверсии 1,3-пентадиена. С ростом конверсии мономера от 19.0 до 96.9 мас.% значительно увеличивались значения среднемассовых молекулярных масс поли-1,3-пентадиена (с $128.3 \cdot 10^{-3}$ до $855.3 \cdot 10^{-3}$ г/моль) и полидисперсности (с 42.8 до 305.5) полимера. Однако практически не изменялись значения средне-

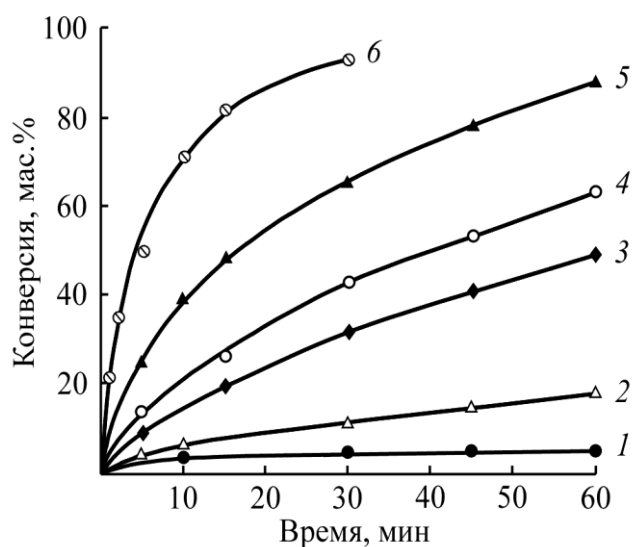


Рисунок 11 – Зависимость конверсии 1,3-пентадиена от времени полимеризации при мольных соотношениях t -BuCl к $TiCl_4$, равных 0 (1), 1.0 (2), 5.0 (3), 10.0 (4), 20.0 (5), и 340 (6). $[TiCl_4] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 20 °С; хлористый метилен (по данным работы [42])

численной молекулярной массы полимера. Следует отметить, что с увеличением соотношения t -BuCl к $TiCl_4$ в системе, наблюдалось снижение значений средних молекулярных масс поли-1,3-пентадиена. По мнению авторов [42], при увеличении содержания *трет*-бутилхлорида в реакционной массе увеличивалась вероятность протекания реакции передачи растущей цепи на *трет*-бутилхлорид. В работе [42] было установлено, что при понижении температуры полимеризации увеличивались выход поли-1,3-пентадиена и скорость процесса. Кроме того уменьшение температуры процесса от плюс 20 до минус 78 °С приводило к заметному снижению значений среднемассовых молекулярных масс полимера с $287.6 \cdot 10^{-3}$ до $65.3 \cdot 10^{-3}$ г/моль при конверсии 1,3-пентадиена на уровне 95 мас.%. Данный эффект авторы работы [42] связывали с меньшей вероятностью протекания реакции передачи растущей цепи на полимер при пониженной температуре полимеризации. На основании анализа ^{13}C ЯМР-спектров высокого разрешения в работе [42] была показана практически одинаковая микроструктура ненасыщенной части полимерной цепи поли-1,3-пентадиена независимо от температуры полимеризации и конверсии мономера с

доминированием 1,4-*транс*-звеньев регулярного присоединения (50–54 мол.%). Кроме того, было установлено наличие в макромолекулах поли-1,3-пентадиена начальных *трет*-бутильных и концевых хлорметильных групп. Однако содержание концевых хлорметильных групп было существенно меньше содержания начальных *трет*-бутильных звеньев.

В работе [43] была исследована катионная полимеризация 1,3-пентадиена в присутствии комплекса Густавсона в среде хлористого метилена. Комплекс Густавсона получали пропусканием безводного HCl через суспензию AlCl₃ в *m*-ксилоле. В начальный момент процесс полимеризации 1,3-пентадиена характеризовался наиболее высокими скоростями, далее наблюдалось резкое снижение скорости процесса. По мнению авторов работы [43], замедление процесса происходило в связи с взаимодействием активных центров полимеризации с ненасыщенными фрагментами полимерной цепи, приводящим к их дезактивации. Повышение исходной концентрации мономера с 2.0 до 6.0 моль/л в процессе полимеризации 1,3-пентадиена в присутствии комплекса Густавсона привело к образованию НФ в составе полимера при конверсии мономера на уровне 65 мас.%. При полимеризации 1,3-пентадиена с исходной концентрацией 2.0 моль/л при 20 °С был получен полностью растворимый полимер во всем интервале исследуемых конверсий мономера. Повышение температуры полимеризации приводило к подавлению процесса образования НФ в составе поли-1,3-пентадиена. При полимеризации 1,3-пентадиена с исходной концентрацией 4.0 моль/л при 40 °С во всем интервале конверсий мономера был получен полностью растворимый поли-1,3-пентадиен, в то время как при 20 °С при конверсии мономера 93.8 мас.% содержание НФ в полимере составляло 1.6 мас.%. На основании анализа ¹H и ¹³C ЯМР-спектров в работе [43] было показано, что ненасыщенная часть полимерной цепи поли-1,3-пентадиена, синтезируемого под действием комплекса Густавсона, состоит преимущественно из 1,4-*транс*-звеньев с регулярным присоединением по типу «голова-хвост» (48–50 мол.%), 1,4-*транс*-звеньев с инверсным

присоединением по типу «хвост-хвост» (10–11 мол.%), 1,4-*транс*-звеньев, связанных с 1,2-структурами (10–11 мол.%), 1,2-*транс*-звеньев (24–26 мол.%) и 1,2-*цис*-звеньев (5–7 мол.%) [43].

1.3 Заключение

На основе представленного анализа литературы, посвященной изучению катионной полимеризации 1,3-пентадиена под действием различных каталитических систем, можно сделать вывод, что полимеризация 1,3-пентадиена протекает под действием широкого круга каталитических систем на основе различных кислот Льюиса. Синтезированные полимеры 1,3-пентадиена, как правило, характеризуются невысокой среднечисленной молекулярной массой и широкой полидисперсностью. В ряде случаев при глубоких степенях превращения мономера наряду с растворимыми полимерами образуются нерастворимые сшитые продукты. При этом причины образования нерастворимой фракции в поли-1,3-пентадиене, полученному методом катионной полимеризации, остаются до настоящего времени дискуссионными. Структура поли-1,3-пентадиена изучалась лишь в нескольких работах, и полученные сведения носили неоднозначный характер. В литературе отсутствуют систематические сведения о влиянии строения каталитической системы и условий процесса полимеризации на молекулярные характеристики и микроструктуру поли-1,3-пентадиена. Это затрудняет развитие прикладных исследований в области промышленного получения поли-1,3-пентадиена (каучука марки СКОП).

В этой связи актуальными и своевременными являются работы по поиску новых каталитических систем катионной полимеризации 1,3-пентадиена, позволяющих эффективно регулировать молекулярные параметры синтезированных полимеров.

2 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1 Катионная полимеризация 1,3-пентадиена под действием окситрихлорида ванадия

В литературе практически отсутствуют сведения по катионной полимеризации 1,3-пентадиена под действием галогенидов ванадия, за исключением упоминания в книге [5] о работе Петрова с соавторами, в которой показано, что при полимеризации изопрена под действием системы $\text{VOCl}_3\text{--Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ при соотношении Al/V меньше 1.0 образуются сшитые нерастворимые полимеры изопрена. Между тем окситрихлорид ванадия (VOCl_3) является побочным продуктом производства тетрахлорида титана и до настоящего времени не находит квалифицированного применения в широких масштабах. В этой связи представлял интерес подробно изучить полимеризацию 1,3-пентадиена в присутствии данной кислоты Льюиса.

На рисунке 12 представлены конверсионные зависимости полимеризации 1,3-пентадиена в присутствии окситрихлорида ванадия.

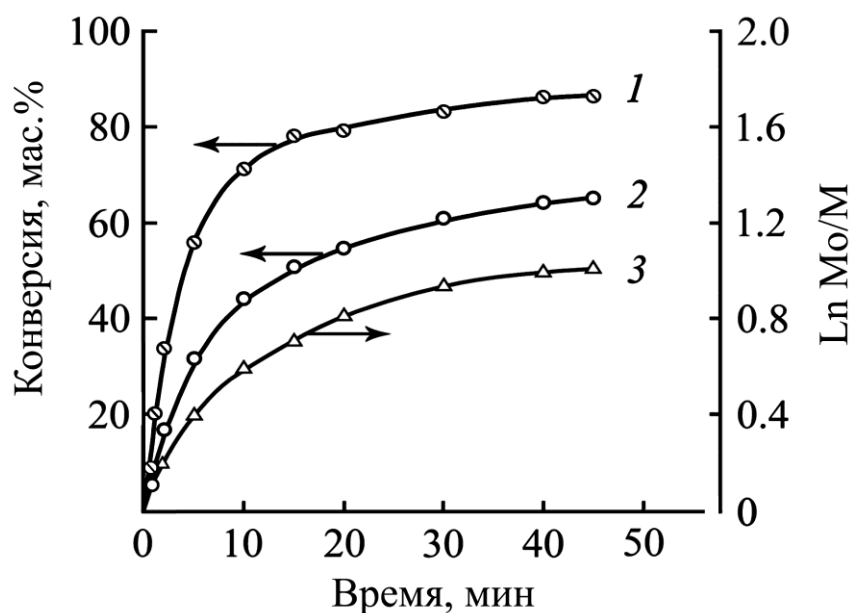


Рисунок 12 – Зависимость конверсии 1,3-пентадиена от времени полимеризации и концентрации VOCl_3 в реакционной массе $2.0 \cdot 10^{-2}$ (1) и $1.0 \cdot 10^{-2}$ (2) моль/л. Зависимость 3 – полулогарифмическая анаморфоза зависимости 2. M_0 и M – начальная и текущая концентрации мономера.

$[\text{C}_5\text{H}_8] = 4.0$ моль/л; 20°C ; хлористый метилен

Как видно из данных рисунка 12 процесс полимеризации 1,3-пентадиена под действием окситрихлорида ванадия протекает с высокой скоростью и выходом полимера без введения в реакционную массу воды или других протонодонорных инициаторов полимеризации. Это в значительной мере отличает каталитические системы на основе VOCl_3 от катализаторов на основе хлоридов титана и цинка [16, 17, 38, 39]. Можно предположить, что в данном случае инициатором процесса полимеризации являются микропримеси воды и других протонодонорных соединений, которые невозможно удалить при самой тщательной очистке мономера и растворителя. Как и в случае титановых катализаторов [15–17], процесс полимеризации 1,3-пентадиена под действием VOCl_3 имеет выраженный нестационарный характер. Как видно из полулогарифмической анаморфозы конверсионной зависимости ни на одном участке кинетической кривой не наблюдается первый порядок реакции по мономеру (рисунок 12, зависимость 3). Независимо от исходной концентрации окситрихлорида ванадия процесс полимеризации характеризуется высокой начальной скоростью, однако с ростом конверсии мономера скорость полимеризации значительно уменьшается.

В таблице 7 представлены результаты определения молекулярных характеристик поли-1,3-пентадиена, полученного в присутствии окситрихлорида ванадия при различной продолжительности реакции полимеризации.

Как видно из данных таблицы 7 при низкой конверсии мономера поли-1,3-пентадиен имеет невысокие значения среднечисленной (M_n) и среднемассовой (M_w) молекулярных масс. С ростом конверсии мономера значения M_n полимера практически не изменяются, а значения среднемассовой молекулярной массы и полидисперсности (M_w/M_n) значительно возрастают (таблица 7). Это связано с появлением на хроматограммах полимера высокомолекулярной фракции, доля которой возрастает с ростом конверсии мономера (рисунок 13).

Таблица 7 – зависимость конверсии 1,3-пентадиена, молекулярных параметров растворимой фракции (РФ), содержания нерастворимой фракции (НФ) и ненасыщенности (Н) поли-1,3-пентадиена от времени полимеризации. $[C_5H_8] = 4.0$ моль/л, $[VOCl_3] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 20 °С; хлористый метилен

Время, мин	Конверсия, мас.%	НФ, мас.%	Молекулярные параметры РФ			Н, мол.%
			$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n	
1	10.8	0	5.8	12.5	2.2	82
3	20.4	0	6.3	50.7	8.0	81
5	33.9	0	6.6	198.1	30.0	81
30	64.0	0	6.5	906.6	139.5	80
60	69.0	0	6.6	1285.8	194.8	80
180	71.8	10.6	5.8	433.7	74.8	78
1440	87.0	35.3	5.6	174.4	31.1	77

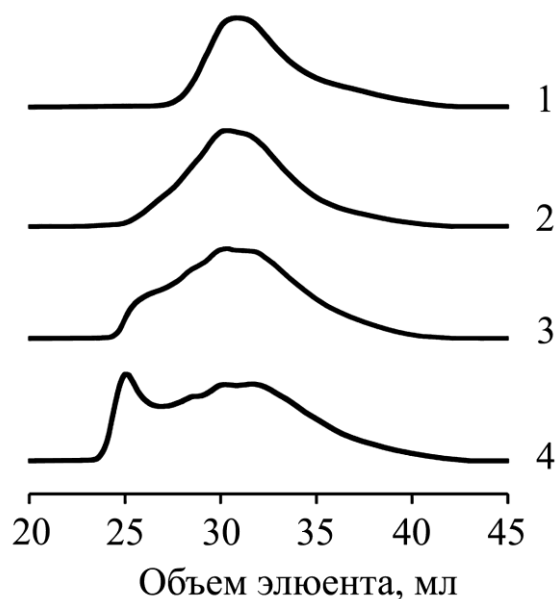


Рисунок 13 – Хроматограммы поли-1,3-пентадиена, синтезированного при конверсиях мономера 10.8 (1), 20.4 (2), 33.9 (3) и 69.0 (4) мас.%. Условия полимеризации в таблице 7

При достижении конверсии мономера на уровне 70 мас.% в составе поли-1,3-пентадиена наблюдается образование нерастворимой фракции (таблица 7). Это является существенным недостатком исследуемой

ванадиевой каталитической системы, так как присутствие нерастворимой фракции в полимере резко ухудшает его потребительские свойства. Для устранения этого недостатка необходимо подобрать такой регулятор молекулярных масс, который, не снижая скорости процесса, обеспечивает эффективное регулирование молекулярных характеристик синтезированного поли-1,3-пентадиена.

2.2 Влияние добавок протонодонорных соединений на катионную полимеризацию 1,3-пентадиена

На первом этапе исследований в реакционную массу вводили заданное количество протонодонорных соединений (воды или безводного хлористого водорода), являющихся известными регуляторами молекулярных параметров при синтезе полимеров методом катионной полимеризации [15, 24] (таблица 8).

Таблица 8 – зависимость выхода полимера и молекулярных параметров поли-1,3-пентадиена от природы и мольного соотношения инициаторов к VOCl_3 . $[\text{C}_5\text{H}_8] = 4.0$ моль/л, $[\text{VOCl}_3] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 20 °С; 1 час; хлористый метилен. НФ в полимере отсутствует

Инициатор (И)	И/ VOCl_3 , моль/моль	Выход полимера, мас. %	Молекулярные параметры РФ		
			$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
отсутствует	0	69.0	6.6	1285.8	194.8
HCl	0.8	67.2	5.7	508.2	89.2
	1.6	65.1	5.2	445.6	85.7
	2.7	61.7	4.5	391.7	87.0
	4.5	60.5	4.4	301.6	68.5
H ₂ O	0.08	62.3	4.8	397.8	82.9
	0.24	60.0	4.6	163.8	35.6
	0.32	56.8	4.6	83.4	18.1
	0.40	55.2	4.6	54.9	11.9

Как видно из таблицы 8 введение безводного хлористого водорода или воды в реакционную массу позволяет уменьшить значения среднемассовой молекулярной массы и полидисперсности, однако одновременно уменьшается и выход поли-1,3-пентадиена. Кроме того, точная регулировка содержания этих протонодонорных соединений в исходном сырье в промышленных условиях представляет собой достаточно сложную технологическую проблему.

На следующем этапе работы было установлено, что введение в реакционную массу органических кислот – трифторуксусной или трихлоруксусной, также позволяет снизить молекулярные массы поли-1,3-пентадиена, но выход полимера снижается более заметно, чем в случае добавления воды и хлористого водорода (таблица 9).

Таблица 9 – зависимость выхода полимера и молекулярных параметров поли-1,3-пентадиена от природы органической кислоты и мольного соотношения кислоты к VOCl_3 . $[\text{C}_5\text{H}_8] = 4.0$ моль/л, $[\text{VOCl}_3] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 20 °С; 1 час; хлористый метилен. НФ в полимере отсутствует

Инициатор (И)	И/ VOCl_3 , моль/моль	Выход полимера, мас. %	Молекулярные параметры РФ		
			$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
отсутствует	0	69.0	6.6	1285.8	194.8
CF_3COOH	0.5	68.3	5.9	705.7	119.6
	1.0	65.5	5.7	351.3	61.6
	2.0	65.9	5.8	286.1	49.3
	3.0	50.9	5.2	182.9	35.2
CCl_3COOH	0.5	67.6	5.4	345.2	63.9
	1.0	62.5	5.2	311.3	40.6
	2.0	51.0	4.8	172.1	35.9
	3.0	39.1	4.1	123.6	30.1

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что добавление известных протонодонорных инициаторов полимеризации не является

эффективным приемом регулирования молекулярных характеристик поли-1,3-пентадиена, так как снижается выход полимера.

В этой связи на следующем этапе работы в качестве регуляторов молекулярной массы были использованы эфиры различного строения.

2.3 Влияние добавок простых эфиров на катионную полимеризацию 1,3-пентадиена под действием VOCl_3

Как показано в разделе 1 в литературе имеются сведения о регулировании молекулярных параметров поли-1,3-пентадиена, полученного в присутствии AlCl_3 , добавками диэтилового эфира в реакционную массу [28]. Мы проверили эту возможность в процессе катионной полимеризации 1,3-пентадиена под действием окситрихлорида ванадия. Действительно, введение диэтилового эфира в раствор VOCl_3 позволило существенно снизить молекулярные массы и исключить образование нерастворимой фракции при высоких конверсиях мономера (таблица 10).

Таблица 10 – влияние мольного соотношения диэтилового эфира (ДЭЭ) к VOCl_3 на выход и молекулярные параметры поли-1,3-пентадиена. $[\text{C}_5\text{H}_8] = 4.0$ моль/л, $[\text{VOCl}_3] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 20 °С; хлористый метилен

ДЭЭ/ VOCl_3 , моль/моль	Время, мин	Выход полимера, мас.%	НФ, мас.%	Молекулярные параметры РФ		
				$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
0	30	64.0	0	6.5	906.6	139.5
	180	71.8	10.6	5.8	433.7	74.8
	1440	87.0	35.3	5.6	174.4	31.1
0.5	30	41.0	0	2.9	675.6	233.0
	180	56.5	0	2.9	959.9	331.0
	1440	79.6	0	2.1	2193.4	1044.5
2.0	30	15.0	0	2.4	17.9	7.5
	180	26.3	0	2.1	21.1	10.0
	1440	58.1	0	2.2	37.5	17.1

Недостатком такого метода регулирования молекулярных параметров является существенное уменьшение выхода полимера с ростом содержания диэтилового эфира (рисунок 14).

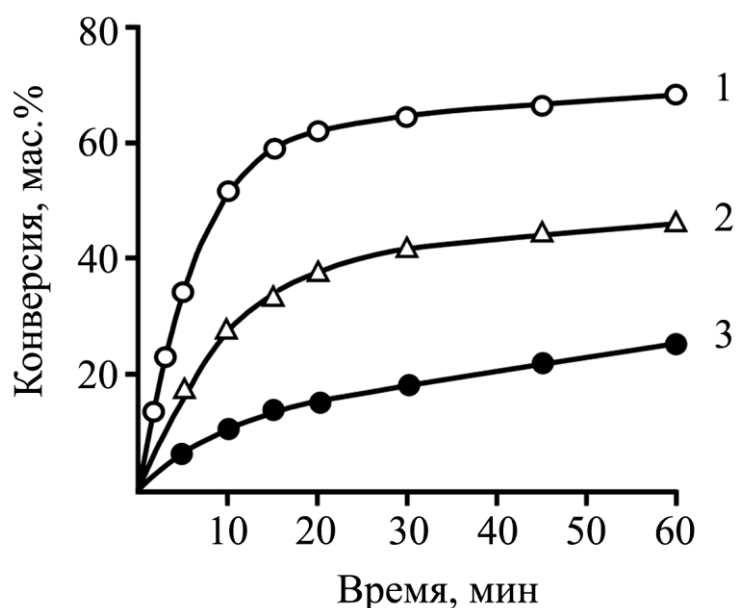


Рисунок 14 – Зависимость конверсии 1,3-пентадиена от времени процесса полимеризации при мольных соотношениях диэтилового эфира к VOCl_3 , равных 0 (1), 0.5 (2), 2.0 (3). $[\text{C}_5\text{H}_8] = 4.0$ моль/л, $[\text{VOCl}_3] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 20°C , хлористый метилен

В дальнейшей работе было изучено влияние дифенилоксида ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$) на катионную полимеризацию 1,3-пентадиена под действием VOCl_3 . Введение в каталитическую систему дифенилоксида не снижает выход полимера, однако практически и не уменьшает содержание НФ в составе полимера, а так же молекулярные характеристики РФ поли-1,3-пентадиена (таблица 11).

Из исследованных эфиров наиболее эффективным оказался диизопропиловый эфир (таблица 12). Добавление диизопропилового эфира в катализатор позволяет полностью исключить формирование нерастворимой фракции без снижения выхода полимера в интервале мольных соотношений ДИПЭ к VOCl_3 от 1 до 20. При дальнейшем увеличении содержания ДИПЭ в системе значения средних молекулярных масс и полидисперсности уменьшаются, однако снижается и выход образующегося полимера. В этой

Таблица 11 – влияние мольного соотношения дифенилоксида (ДФО) к VOCl_3 на выход и молекулярные параметры поли-1,3-пентадиена. $[\text{C}_5\text{H}_8] = 4.0$ моль/л, $[\text{VOCl}_3] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 20 °С; хлористый метилен

$\frac{\text{ДФО}}{\text{VOCl}_3}$, моль/моль	Время, мин	Выход полимера, мас.%	НФ, мас.%	Молекулярные параметры РФ		
				$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
0	30	64.0	0	6.5	906.6	139.5
	180	71.8	10.6	5.8	433.7	74.8
	1440	87.0	35.3	5.6	174.4	31.1
2.0	30	64.8	0	5.4	363.3	67.3
	180	72.0	4.3	4.5	1438.2	319.6
	1440	87.4	36.1	3.9	566.1	145.2
5.0	30	65.1	0	4.2	1672.4	398.2
	180	71.4	0	3.7	2957.0	799.2
	1440	87.5	12.2	3.5	330.4	94.4

связи дальнейшее увеличение мольного соотношения ДИПЭ к VOCl_3 является не целесообразным.

Таким образом, введение ДИПЭ позволяет достаточно эффективно регулировать молекулярные характеристики.

2.4 Влияние *трет*-бутилхлорида на катионную полимеризацию под действием VOCl_3

Кроме простых эфиров в качестве регуляторов молекулярной массы в процессе катионной полимеризации сопряженных диенов известно применение алкилхлоридов [27, 42, 44]. Показано, что наиболее активными передатчиками цепи в процессе катионной полимеризации 1,3-пентадиена под действием каталитических систем на основе хлоридов алюминия являются *трет*-бутилхлорид (ТБХ) или *трет*-бутилбромид. Можно предположить, что введение ТБХ в ванадиевую каталитическую систему позволит исключить формирование НФ в составе поли-1,3-пентадиена.

Таблица 12 – влияние мольного соотношения диизопропилового эфира (ДИПЭ) к VOCl_3 на выход и молекулярные параметры поли-1,3-пентадиена. $[\text{C}_5\text{H}_8] = 4.0$ моль/л, $[\text{VOCl}_3] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 20 °С; хлористый метилен

$\frac{\text{ДИПЭ}}{\text{VOCl}_3}$, моль/моль	Время, мин	Выход полимера, мас. %	НФ, мас. %	Молекулярные параметры РФ		
				$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
0	30	64.0	0	6.5	906.6	139.5
	180	71.8	10.6	5.8	433.7	74.8
	1440	87.0	35.3	5.6	174.4	31.1
1.0	30	70.8	0	3.6	1201.4	333.7
	180	82.2	0	3.7	1607.7	434.5
	1440	90.8	0	3.4	2411.4	709.2
10.0	30	70.0	0	2.8	617.4	220.5
	180	80.6	0	2.6	1260.8	484.9
	1440	93.3	0	2.6	2219.8	853.8
20.0	30	60.0	0	2.4	69	28.8
	180	69.8	0	2.3	127	54.3
	1440	82.4	0	2.3	157	68.3
258.0*	30	9.0	0	1.4	4.8	3.4
	180	22.3	0	1.3	10.6	8.2
	1440	50.2	0	1.3	23.7	18.2

* – Полимеризация 1,3-пентадиена проводилась в среде ДИПЭ

Установлено, что с ростом соотношения ТБХ к VOCl_3 наблюдается увеличение выхода полимера (рисунок 15).

Так, с ростом мольного отношения ТБХ к VOCl_3 от 0 до 200 выход полимера за 60 минут процесса возрастает с 69.0 до 95.1 мас. % (рисунок 15). Следовательно, добавка *трет*-бутилхлорида активизирует процесс полимеризации 1,3-пентадиена под действием VOCl_3 . Кроме того, с увеличением соотношения ТБХ к VOCl_3 процесс полимеризации становится более стационарным, а при мольном отношении компонентов, равном 200,

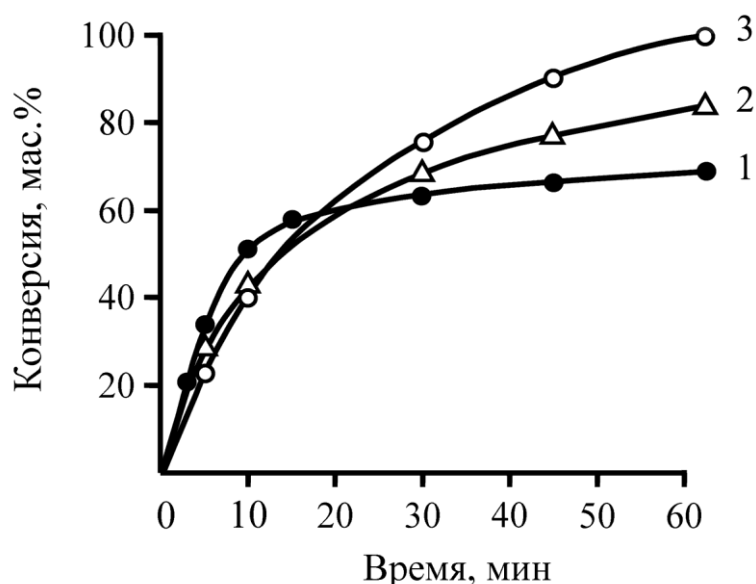


Рисунок 15 – Зависимость конверсии 1,3-пентадиена от времени полимеризации при мольных соотношениях ТБХ к VOCl_3 , равных 0 (1), 50.0 (2) и 200.0 (3). $[\text{C}_5\text{H}_8] = 4.0$ моль/л, $[\text{VOCl}_3] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 20°C ; хлористый метилен

реакция полимеризации характеризуется первым порядком по мономеру во всем интервале конверсий (рисунок 16, зависимость 2). С учетом того, что

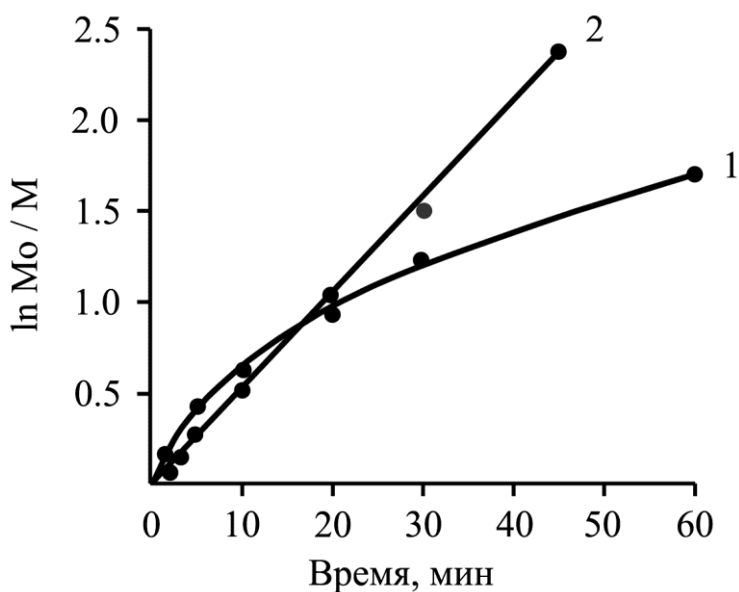


Рисунок 16 – Полулогарифмические анаморфозы конверсионных зависимостей катионной полимеризации 1,3-пентадиена при мольных соотношениях ТБХ к VOCl_3 , равных 0 (1) и 200 (2). M_0 и M – начальная и текущая концентрации мономера. Условия полимеризации из рисунка 15

введение в ванадиевую каталитическую систему протонодонорных инициаторов (воды, хлористого водорода, органических кислот) приводит к

уменьшению выхода поли-1,3-пентадиена, наблюдаемое возрастание активности катализатора в случае добавок ТБХ в систему является весьма неожиданным результатом. Модификация ванадиевой каталитической системы *трет*-бутилхлоридом позволяет сделать процесс полимеризации 1,3-пентадиена более технологичным и достигать практически полной конверсии мономера за технологически удобное время (рисунок 15).

Введение *трет*-бутилхлорида в реакционную массу существенно влияет на молекулярные характеристики синтезируемого поли-1,3-пентадиена (таблица 13).

Таблица 13 – зависимость выхода полимера и молекулярных параметров поли-1,3-пентадиена от мольного соотношения *трет*-бутилхлорида (ТБХ) к VOCl_3 . $[\text{C}_5\text{H}_8] = 4.0$ моль/л, $[\text{VOCl}_3] = 0.015$ моль/л; 20 °С; 1 час; хлористый метилен

ТБХ/ VOCl_3 , моль/моль	Время, мин	Выход полимера, мас. %	НФ, мас. %	Молекулярные параметры РФ		
				$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
0	30	64.0	0	6.5	906.6	139.5
	180	71.8	10.6	5.8	433.7	74.8
	1440	87.0	35.3	5.6	174.4	31.1
10.0	30	65.7	0	3.0	363.3	121.1
	180	75.3	0	3.2	947.4	296.0
	1440	91.5	0	3.9	1245.3	319.3
50.0	30	68.3	0	2.2	150.6	68.5
	180	91.8	0	2.7	405.4	150.1
	1440	98.5	0	3.5	720.1	205.7
200.0	30	75.5	0	1.9	75.3	39.6
	180	94.8	0	2.5	169.6	67.8
	1440	100.0	0	2.7	205.1	76.0

Так, введение ТБХ в систему позволяет полностью исключить образование нерастворимой фракции в составе полимера при мольном

отношении ТБХ к VOCl_3 на уровне 10 к 1 и более. Как видно из данных таблицы 13 с ростом соотношения ТБХ к VOCl_3 значения средних молекулярных масс и полидисперсности поли-1,3-пентадиена уменьшаются. Было установлено, что такое падение указанных молекулярных параметров связано с уменьшением доли высокомолекулярной разветвленной фракции в составе поли-1,3-пентадиена (рисунок 17).

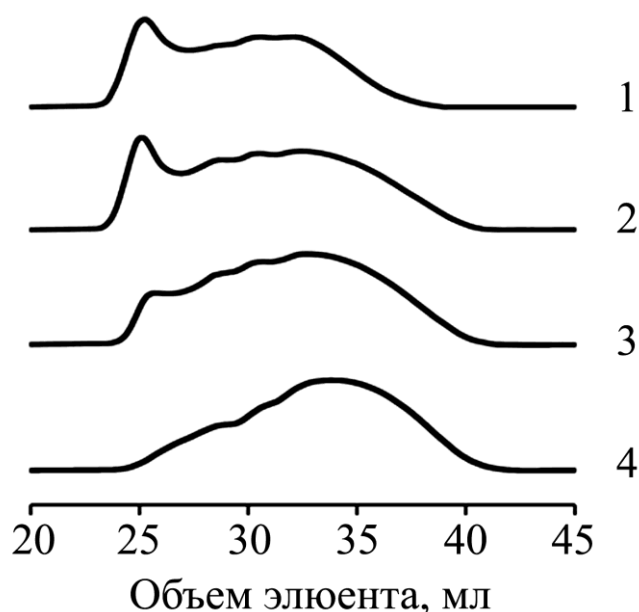


Рисунок 17 – Хроматограммы поли-1,3-пентадиена, полученного при мольных соотношениях ТБХ к VOCl_3 , равных 0 (1), 10 (2), 50 (3), 200 (4), и конверсиях мономера в интервале 70.3–75.5 мас.%. $[\text{C}_5\text{H}_8] = 4.0$ моль/л, $[\text{VOCl}_3] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 20 °С; хлористый метилен

Как видно из данных рисунка 17, в полимерах, полученных при одинаковой конверсии мономера, содержание высокомолекулярной фракции уменьшается с ростом мольного соотношения ТБХ к VOCl_3 . Следовательно, введение ТБХ в ванадиевую каталитическую систему позволяет эффективно регулировать уровень средних молекулярных масс и полидисперсность полимера.

На рисунке 18 представлены алифатические области ^{13}C ЯМР-спектров двух образцов поли-1,3-пентадиена, синтезированных на ванадиевых каталитических системах, модифицированных добавками ДИПЭ и ТБХ.

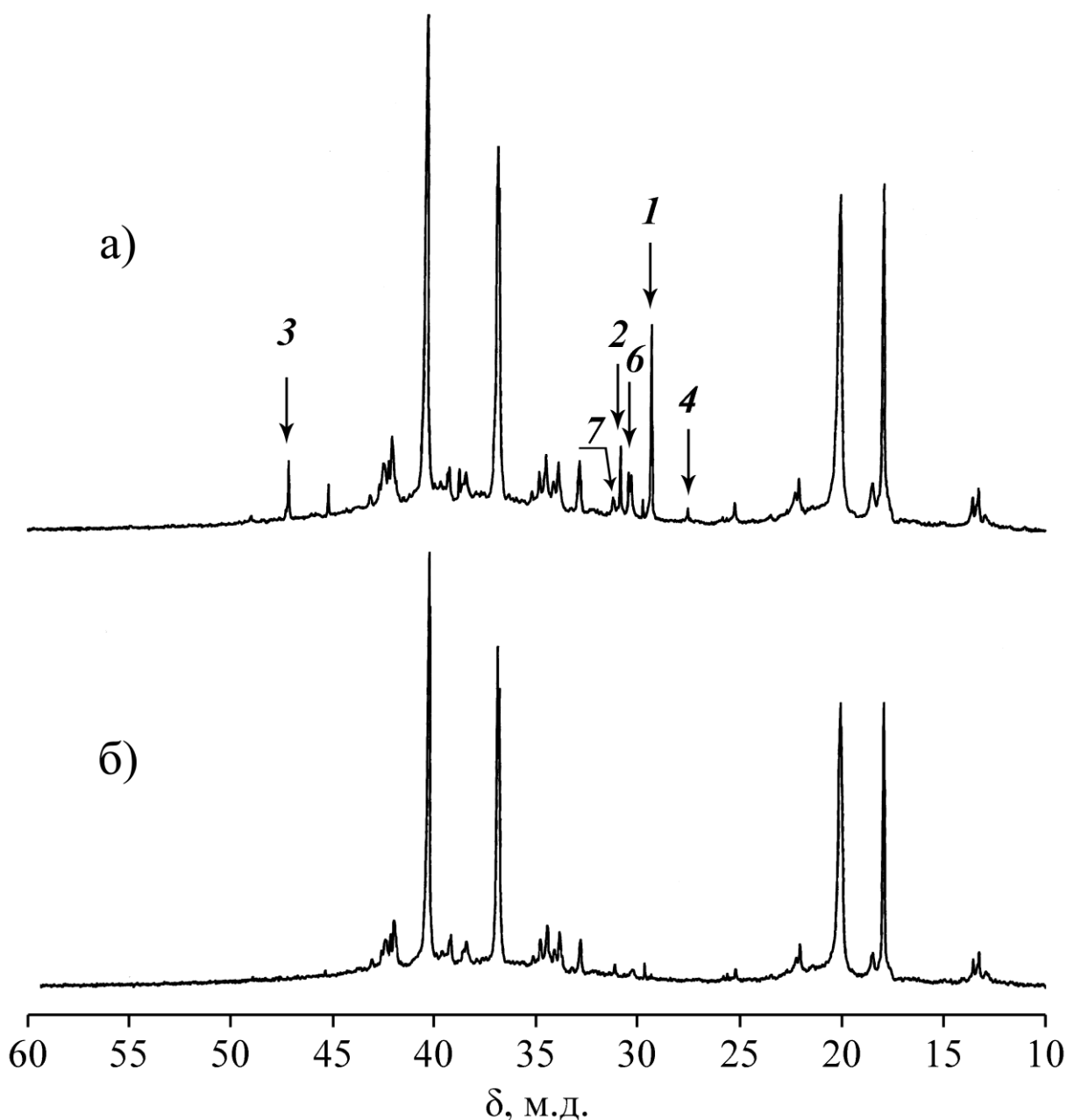
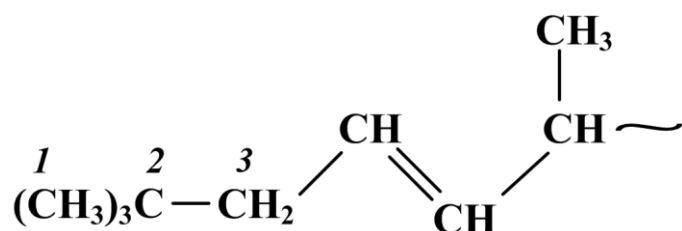
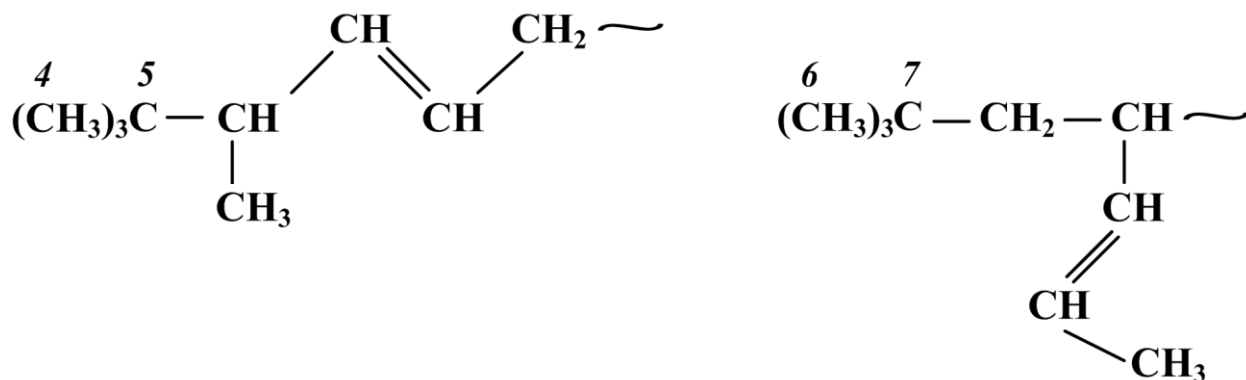


Рисунок 18 – ^{13}C ЯМР-спектры поли-1,3-пентадиена, синтезированного при мольном соотношении ТБХ к VOCl_3 , равном 200 (а) и ДИПЭ к VOCl_3 , равном 10 (б)

На спектре (а) можно видеть новые сигналы (обозначены цифрами 1–6) в области химических сдвигов 27–32 м.д. (рисунок 18). Эти сигналы, согласно данным работы [44], относятся к метильным и четвертичным атомам углерода начальных *трет*-бутильных групп, связанных с полимерной цепью поли-1,3-пентадиена. Так сигналы 1 и 2 относятся к атомам углерода начального *трет*-бутильного звена, связанного с 1,4-*транс*-звеном поли-1,3-пентадиена:



Кроме того, в составе полимера присутствуют начальные *трет*-бутильные группы, связанные с 4,1-*транс*- (сигналы 4 и 5) и 1,2-*транс*-звеньями (сигналы 6 и 7) поли-1,3-пентадиена:



Присутствие на ^{13}C ЯМР-спектре новых сигналов *трет*-бутильных звеньев свидетельствует о том, что *трет*-бутилхлорид в сочетании с VOCl_3 инициирует процесс полимеризации 1,3-пентадиена. В работах [42, 44] было обнаружено аналогичное инициирование реакции полимеризации 1,3-пентадиена на каталитической системе TiCl_4 -ТБХ. Изменение характера конверсионной зависимости процесса полимеризации 1,3-пентадиена при введении ТБХ в систему связано с процессом регенерации активного центра полимеризации, который происходит в ходе реакции передачи цепи на *трет*-бутилхлорид [42]. Именно регенерация активного центра позволяет проводить процесс полимеризации в стационарном режиме до глубоких конверсий мономера.

2.5 Микроструктура и ненасыщенность поли-1,3-пентадиена, синтезированного в присутствии модифицированных ванадиевых каталитических систем

По данным ^{13}C ЯМР-спектров образцов поли-1,3-пентадиена, синтезированных на различных ванадиевых каталитических системах,

установлено, что ненасыщенность и микроструктура ненасыщенной части полимерной цепи не зависит от природы модификаторов (таблица 14).

Таблица 14 – зависимость выхода полимера, ненасыщенности (Н) и микроструктуры поли-1,3-пентадиена от природы и мольного соотношения инициатора (И) к VOCl_3 . $[\text{C}_5\text{H}_8] = 4.0$ моль/л; $[\text{VOCl}_3] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 20 °С; 1 час; хлористый метилен

И	$\frac{\text{И}}{\text{VOCl}_3}$, моль/ моль	Выход полимера, мас.%	Н, мол.%	Содержание звеньев, мол.%				
				1,4- <i>транс</i> -звенья			1,2-звенья	
				г-х	х-х	1,4 (1,2)	<i>транс</i> -	<i>цис</i> -
отс.	0	69.0	79	51	10	9	24	6
H_2O	0.4	55.2	79	52	9	9	25	5
HCl	4.5	67.2	81	50	11	8	26	5
CF_3COOH	2.0	67.5	78	50	10	10	25	5
CCl_3COOH	1.0	62.5	78	52	9	9	25	5
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	200.0	99.8	81	52	9	8	26	5

Согласно расчетам содержание структурных звеньев в поли-1,3-пентадиене составляет: 50–52 мол.% – 1,4-*транс*-звенья регулярного присоединения мономерных звеньев по типу «голова-хвост» (г-х); 9–11 мол.% – 1,4-*транс*-звенья с инверсным присоединением мономерных звеньев по типу «хвост-хвост» (х-х); 8–10 мол.% – 1,4-*транс*-звенья, связанные с 1,2-структурами; 24–26 мол.% – 1,2-*транс*-звенья; 5–6 мол.% – 1,2-*цис*-звенья.

2.6 Некоторые практические аспекты работы

Поли-1,3-пентадиен, синтезированный на каталитической системе VOCl_3 –ТБХ, был испытан на способность к пленкообразованию и оценены физико-механические характеристики полученных пленок покрытий [45] (таблица 15).

Как видно из данных таблицы 15 поли-1,3-пентадиен, полученный на каталитической системе VOCl_3 –ТБХ, не уступает по пленкообразующим

Таблица 15 – влияние природы компонентов каталитической системы на пленкообразующие свойства синтезированного поли-1,3-пентадиена

Каталитическая система (моль:моль)	Время высыхания раствора, ч	Свойства пленок покрытий		
		твердость по М-3, усл. ед.	прочность при изгибе, мм	адгезия, бал
TiCl ₄ -H ₂ O (1:0.4)	24	0.40	10	1
VOCl ₃ -ТБХ (1:10.0)	22	0.40	10	1

свойствам и физико-механическим характеристикам пленок покрытий поли-1,3-пентадиену, синтезированному на промышленной каталитической системе TiCl₄-вода. Это позволяет рекомендовать разработанную каталитическую систему VOCl₃-трет-бутилхлорид для практического применения при производстве каучука СКОП.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Характеристика исходных веществ

Мономер

1,3-пентадиен производства ОАО «Нижнекамскнефтехим» следующего состава, мас. %: *транс*-1,3-пентадиена – 47.9, *цис*-1,3-пентадиена – 45.8, циклопентена – 4.0, 2-метилбутена-1 – 0.1, 2-метилбутена-2 – 0.1, изопрена – 0.1, циклопентадиена – 0.1; насыщенные углеводороды – остальное.

1,3-пентадиен промывали водой, перегоняли над гидридом кальция (CaH_2) в токе аргона. Концентрация микропримесей в 1,3-пентадиене составляла, мас. %: воды – менее $3.0 \cdot 10^{-4}$, карбонильных соединений (в расчете на ацетон) – менее $1.0 \cdot 10^{-3}$, перекисных соединений (в расчете на активный кислород) – менее $1.0 \cdot 10^{-3}$.

Насыщенные растворы воды в 1,3-пентадиене готовили перемешиванием мономера с водой в делительной воронке. Содержание воды в мономере определяли методами Фишера и вымораживания. Раствор HCl в хлористом метиле готовили барботированием осушенного газообразного хлористого водорода через CH_2Cl_2 с последующим определением концентрации раствора HCl в хлористом метиле методом титрования спиртовым раствором NaOH [46].

Растворитель

Хлористый метилен (CH_2Cl_2) (Sigma–Aldrich) с содержанием основного вещества более 99.8 мас. % перегоняли над гидридом кальция (CaH_2) в токе аргона.

Компоненты каталитических систем

2-хлор-2-метилпропан ($(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$) (Fluka) с содержанием основного вещества более 99.9 мас. % перегоняли над гидридом кальция (CaH_2) в токе

аргона.

Диэтиловый эфир ($C_4H_{10}O$) (Fluka) с содержанием основного вещества более 99.8 мас.%, диизопропиловый эфир ($C_6H_{14}O$) (Sigma–Aldrich) с содержанием основного вещества более 99.8 мас.% выдерживали над гидроксидом калия (KOH) и перегоняли над гидридом кальция (CaH_2) в токе аргона.

Хлористый водород (HCl) получали взаимодействием концентрированной серной кислоты (H_2SO_4) с хлоридом натрия (NaCl) с последующей осушкой серной кислотой и термоактивированным дихлоридом кальция ($CaCl_2$).

Окситрихлорид ванадия ($VOCl_3$) (Aldrich) с содержанием основного вещества более 99.9 мас.%, дифениловый эфир ($C_6H_5OC_6H_5$) (Fluka) с содержанием основного вещества более 99.9 мас.%, трихлоруксусная кислота (CCl_3COOH) (Fluka) с содержанием основного вещества более 99.8 мас.%, трифторуксусная кислота (CF_3COOH) (Aldrich) с содержанием основного вещества более 99.5 мас.% использовали без дополнительной очистки.

Компоненты дезактивирующей системы

Окись пропилена (C_3H_6O) (Fluka) с содержанием основного вещества более 99.8 мас.% и метанол (CH_3OH) (Fluka) с содержанием основного вещества более 99.9 мас.% использовали без дополнительной очистки.

Реагенты для очистки полимеров

Силикагель (SiO_2) для колоночной хроматографии марки "Silica gel 60" (Fluka) с размером частиц 0.063–0.2 мм (70–230 меш по ASTM) и хлороформ ($CHCl_3$) (Реахим) с содержанием основного вещества более 99.8 мас.% использовали без дополнительной очистки.

3.2 Методика эксперимента при проведении полимеризации 1,3-пентадиена

Изучение процесса катионной полимеризации проводилось гравиметрическим методом в предварительно прогретых в вакууме стеклянных ампулах объемом 10–12 мл в атмосфере очищенного аргона. Резиновые пробки на ампулах фиксировали с помощью специальных зажимов. Заданное количество растворителя и мономера вводили сухим шприцом. После этого ампула помещалась в водяную баню для термостатирования при заданной температуре в течение 5–10 минут. Полимеризацию инициировали добавлением в ампулу с помощью сухого шприца расчетного количества раствора каталитической системы. По истечении заданного времени полимеризацию прекращали добавлением в ампулу дезактиватора (смесь окиси пропилена с метанолом (1:1 об.)). После этого в реакционную массу добавляли раствор стабилизатора – N-изопропил-N'-фенилфенилендиамина-1,4 (4010 NA). Полимер выделяли отгонкой из ампул растворителя и непрореагировавшего мономера под вакуумом при температуре 40 °С до постоянного веса [41].

Все полученные поли-1,3-пентадиены очищали от остатков катализатора. Очистка полимеров проводилась методом колоночной хроматографии на силикагеле марки «Silica gel 60», элюент хлороформ.

3.3 Методы определения молекулярных характеристик и структуры поли-1,3-пентадиена

3.3.1 Определение молекулярных характеристик поли-1,3-пентадиена

Растворимую фракцию полимера отделяли от нерастворимой части на центрифугированием раствора полимера в толуоле. Содержание нерастворимой фракции в полимере определяли экстракцией осадка полимера после центрифугирования в аппарате Сокслета в кипящем толуоле в течение 24 часов [47–49].

Молекулярные характеристики поли-1,3-пентадиена определяли на жидкостном хроматографе "Alliance GPCV-2000" фирмы "Waters", снабженным рефрактометрическим и вискозиметрическим детекторами. В

качестве разделяющей системы использовался набор из четырех 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, температура 30 °С, скорость элюирования 1 мл/мин.

3.3.2 Определение ненасыщенности и микроструктуры поли-1,3-пентадиена

Микроструктуру и ненасыщенность поли-1,3-пентадиена оценивали с помощью ЯМР-спектроскопии высокого разрешения. ЯМР-спектры регистрировали при комнатной температуре на спектрометре «Bruker Avance-600» с рабочей частотой 600.1 и 150.9 МГц (для ядер ^1H и ^{13}C , соответственно) по методикам, описанным в работах [42, 44].

Ненасыщенность поли-1,3-пентадиена рассчитывали, используя значения интенсивности сигналов атомов водорода, расположенных в алифатической и олефиновой областях ^1H ЯМР-спектра [36, 44].

3.4 Методы определения физико-химических свойств пленок покрытий на основе поли-1,3-пентадиена

Время высыхания раствора поли-1,3-пентадиена определяли по ТУ 38.103542–89, твердость пленки полимера — по ГОСТ 5233–87, прочность пленки при изгибе — по ГОСТ 6806–73, адгезию пленки к металлической поверхности — методом решетчатого надреза по ГОСТ 15140–78.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованы закономерности катионной полимеризации 1,3-пентадиена под действием окситрихлорида ванадия, а так же ванадиевых каталитических систем модифицированных водой, хлористым водородом, органическими кислотами, простыми эфирами и *трет*-бутилхлоридом.
2. Установлено, что процесс полимеризации 1,3-пентадиена под действием VOCl_3 характеризуется нестационарным характером и высокой вероятностью формирования нерастворимой фракции в составе поли-1,3-пентадиена.
3. Добавление в ванадиевые каталитические системы протонодонорных инициаторов (воды, хлористого водорода, органических кислот) снижает скорость процесса полимеризации 1,3-пентадиена и не обеспечивает получения полностью растворимого полимера во всем интервале конверсий мономера.
4. Изучено влияние ряда простых эфиров (диэтилового, диизопропилового и дифенилового) на процесс катионной полимеризации 1,3-пентадиена под действием VOCl_3 . Установлено, что модификация ванадиевой каталитической системы диизопропиловым эфиром позволяет полностью исключить образование нерастворимой фракции в полимере без снижения скорости полимеризации.
5. Показано, что модификация ванадиевой каталитической системы *трет*-бутилхлоридом обеспечивает стационарный характер процесса катионной полимеризации 1,3-пентадиена, что позволяет проводить реакцию полимеризации до полной конверсии мономера за технологически удобное время. Варьирование соотношения *трет*-бутилхлорида к VOCl_3 позволяет синтезировать полностью растворимый полимер и эффективно регулировать молекулярные характеристики поли-1,3-пентадиена.

6. Каталитическая система VOCl_3 –*трет*-бутилхлорид может быть рекомендована для практического применения при получении олигопипериленового каучука марки СКОП.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров: [в 3 т.] / под ред. В.А. Каргина. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – Т.1. – 973 с.
2. Кирпичников, П.А. Химия и технология синтетического каучука / П.А. Кирпичников, А.А. Аверко-Антонович, Ю.О. Аверко-Антонович. – Л.: Химия, 1987. – 424 с.
3. Розенцвет, В.А. Катионная полимеризация сопряженных диенов / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, Ю.Б. Монаков. – М.: Наука, 2011. – 238 с.
4. Кеннеди, Дж. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – М.: Мир, 1978. – 408 с.
5. Монаков, Ю.Б. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов / Ю.Б. Монаков, Г.А. Толстиков. – М.: Наука, 1990. – 211 с.
6. Matyjaszewski, K. Cationic Polymerizations: mechanisms, synthesis, and applications / K. Matyjaszewski. – New York: Marcel Dekker, Inc., 1996. – 751 p.
7. Семчиков, Ю.Д. Введение в химию полимеров / Ю.Д. Семчиков, С.Ф. Жильцов, В.Н. Кашаева. – М.: Высшая школа, 1988. – 151 с.
8. Куренков, В.Ф. Химия высокомолекулярных соединений / В.Ф. Куренков. – Казань: Бутлеровские сообщения, 2005. – 146 с.
9. Платэ, Н.А. Основы химии и технологии мономеров / Н.А. Платэ, Е.В. Сливинский. – М.: Наука: 2002. – 696 с.
10. Энциклопедия полимеров: [в 3 т.] / под ред. В.А. Каргина. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – Т.2. – 1032 с.
11. Краузе, В.П. О полимеризации пиперилена / В.П. Краузе, К.Н. Чарская, В.В. Корчмарек // Синтетический каучук . – 1936. – № 7-8. – С. 3–19.
12. Денисова, Т.Т. Катионная полимеризация пентадиена-1,3 / Т.Т. Денисова, И.А. Лившиц, Е.Р. Герштейн // Высокомолекулярные соединения. – 1974. – Т.16 А, № 4. – С. 880–885.

13. Федорова, Р.И. Катионная олигомеризация пиперилена / Р.И. Федорова, С.А. Низова, П.С. Белов, О.М. Антар, О.Ю. Омаров // Журн. прикл. химии. – 1983. – Т.56, № 4. – С. 942–944.
14. Колбасов, В.Ф. Изучение закономерностей полимеризации изомеров пиперилена под действием катализаторов катионного типа / В.Ф. Колбасов, Д.Ф. Кутепов, В.И. Кульчицкий, Н.Н. Санина // Журн. прикл. химии. – 1984. – № 3. – С. 631–634.
15. Егоричева, С.А. Катионная полимеризация пиперилена, катализируемая четыреххлористым титаном / С.А. Егоричева, В.А. Розенцвет, Б.И. Пантух, Р.М. Лившиц // Промышленность синтетического каучука, шин и РТИ. – 1985. – № 11. – С. 7–12.
16. Розенцвет, В.А. Особенности катионной олигомеризации пиперилена в среде олигопипериленового каучука / В.А. Розенцвет, С.А. Егоричева, Ж.А. Матвеева [и др.] // Промышленность синтетического каучука, шин и РТИ. – 1987. – № 4. – С. 8–12.
17. Егоричева, С.А. Молекулярные характеристики олигопиперилена полученного катионной полимеризацией / С.А. Егоричева, В.А. Розенцвет, Б.И. Пантух, М.В. Эскина, А.С. Хачатуров, Р.М. Лившиц // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1985. – № 1. – С. 12–13.
18. Розенцвет, В.А. Регулирование молекулярных характеристик катионного олигопиперилена с использованием изомерных метилбутенов / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, А.С. Хачатуров // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т.79, № 7. – С. 1198–1201.
19. Розенцвет, В.А. Некоторые закономерности полимеризации пиперилена / В.А. Розенцвет, З.Г. Шамаева, В.Г. Козлов [и др.] // Производство и использование эластомеров. – 1991. – № 2. – С. 6–8.
20. Розенцвет, В.А. Влияние добавок ацетона на полимеризацию пиперилена на каталитической системе $TiCl_4-H_2O$ / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов // Известия Самарского НЦ РАН. – 2004. – Т.6, № 2. – С. 350–353.

21. Hasegawa, K. Cationic Polymerization of Alkyl-1,3-butadienes / K. Hasegawa, R. Asami, T. Higashimura // *Macromolecules*. – 1977. – V.10, N 3. – P. 592–598.
22. Kita R. Application of liquid diene polymers to electrodeposition / R. Kita, A. Kimi // *J. Coat. Technol.* – 1976. – V.48, N 616. – P. 53–58.
23. Bennevault-Celton, V. Demonstration of the Existence of Long-Lived Species in the Cationic Polymerization of 1,3-Pentadiene Initiated by Aluminium Trichloride in Non Polar Solvent / V. Bennevault-Celton, M. Delfour, H. Cheradame // *Macromol. Chem. Phys.* – 2004. – V.205. – P. 1620–1632.
24. Duchemin, F. Cationic polymerization of 1,3-pentadiene initiated with aluminium chloride in non-polar solvent: study of the initiation mechanism / F. Duchemin, V. Bennevault-Celton, H. Cheradame, A. Macedo // *Macromol. Chem. Phys.* – 1998. – V.199, N 11. – P. 2533–2539.
25. Duchemin, F. Cationic Polymerization of 1,3-Pentadiene Initiated by Aluminium Chloride: Determination of the Various Side Reactions / F. Duchemin, V. Bennevault-Celton, H. Cheradame // *Macromolecules*. – 1998. – V.31. – P. 7627–7635.
26. Peng, Y.X. Cationic polymerization of 1,3-pentadiene in the presence of arenes / Y.X. Peng, J.L. Liu, L.F. Cun, H.S. Dai // *Polymer Bulletin*. – 1995. – T.35, № 4. – C. 393–397.
27. Peng, Y. Study on the Cationic Polymerization of 1,3-Pentadiene by AlCl_3 /Alkyl Halide Systems / Y. Peng, J. Liu, H. Dai, L. Cun // *Chinese J. Polym. Sci.* – 1996. – V.14, N 1. – P. 91–96.
28. Delfour, F. Cationic polymerization of dienes. VII. New electron donors in the polymerization of 1,3-pentadiene initiated by aluminum trichloride in non-polar solvent / F. Delfour, V. Bennevault-Celton, H.A. Nguyen et al. // *Europ. Polym. J.* – 2004. – V.40. – P. 1387–1398.
29. Bin, C. Study of the Interactions of Organic Sulfides with Active Species in the Cationic Polymerization of 1,3-Pentadiene / C. Bin, N. Badi, V.

- Bennevault-Celton, H. Cheradame // *Polym. Bull.* – 2004. – V.51. – P. 343–349.
30. Duchemin, F. Cationic polymerization of 1,3-pentadiene. IV. Initiation by aluminum chloride in an apolar solvent: effect of various electron donors / F. Duchemin, V. Bennevault-Celton, H. Cheradame // *Europ. Polym. J.* – 2002. – V.38. – P. 587–596.
31. Delfour-Sabater, M. Sterically hindered active centres in cationic polymerization: Tertiary aromatic amines in the polymerization of 1,3-pentadiene initiated by aluminum trichloride in non-polar solvent / M. Delfour-Sabater, V. Bennevault-Celton, H. Cheradame // *Europ. Polym. J.* – 2005. – V.41. – P. 2761–2769.
32. Santarella, J.M. Cationic Polymerization of dienes. III. Polymerization of 1,3-pentadiene initiated by ferric chloride in hexane / J.M. Santarella, E. Rousset, S. Randriamahefa et al. // *Europ. Polym. J.* – 2000. – V.36. – P. 2715–2727.
33. Розенцвет, В.А. К вопросу о микроструктуре полипиперилена, полученного катионной полимеризацией / В.А. Розенцвет, А.С. Хачатуров, В.П. Иванова // *Изв. Самар. НЦ РАН.* – 2006. – Т.8, № 2. – С. 588–594.
34. Beebe, D.H. Microstructure Determination of Poly-(1,3-Pentadiene) by a Combination of Infrared, 60-MHz NMR, 300-MHz NMR and X-Ray Diffraction Spectroscopy // D.H. Beebe, C.E. Gordon, R.N. Thudium // *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* – 1978. – V.16. – P. 2285–2301.
35. Schue, F. Polymerization de quelques dienes conjugues en presence de metaux alcalins et etude de la structure des polymers obtenus au moyen de la resonance magnetique nucleaire / F. Schue // *Bull. Soc. Chim. France.* – 1964. – N 11. – P. 980–982.
36. Розенцвет, В.А. Строение фрагментов цепи полипиперилена по спектрам ЯМР ^{13}C высокого разрешения / В.А. Розенцвет, А.С. Хачатуров, В.П. Иванова // *Высокомолекуляр. соединения.* – 2006. – Т.48 А, № 6. – С. 939–944.

37. Bennevault-Celton, V. Cationic polymerization of dienes. VIII: Is the elimination of cross-linking by a bulky electron donor a general behavior in the presence of aluminium trichloride? / V. Bennevault-Celton, N. Badi, H. Cheradame // *Europ. Polym. J.* – 2009. – V.45. – P. 837–845.
38. Rozentsvet V.A. Cationic polymerization of 1,3-pentadiene coinitiated by zinc halides / V.A. Rozentsvet, V.G. Kozlov, N.A. Korovina, V.P. Ivanova, S.V. Kostjuk // *J. of Appl. Polym. Sci.* – 2013. – V.128, № 3. – P. 1771–1778.
39. Розенцвет, В.А. Катионная полимеризация 1,3-пентадиена под действием модифицированных титановых катализаторов // В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, Н.А. Коровина // *Химия и химическая технология.* – 2012. – Т.55, № 10. – С. 75–78.
40. Розенцвет, В.А. Влияние температуры на катионная полимеризация 1,3-пентадиена в присутствии каталитической системы $TiCl_4$ -трихлоруксусная кислота / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, Н.А. Коровина, Ю.Б. Монаков // *Доклады АН.* – 2008. – Т.420, № 1. – С. 55–58.
41. Розенцвет, В.А. Кинетика и механизм катионной полимеризации 1,3-пентадиена / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, Н.А. Коровина, И.А. Новаков // *Кинетика и катализ.* – 2015. – Т.56, № 2. – С. 146–154.
42. Rozentsvet, V.A. A New Insight into the Mechanism of 1,3-Dienes Cationic Polymerization I: Polymerization of 1,3-Pentadiene with $tBuCl/TiCl_4$ Initiating System: Kinetic and Mechanistic Study / V.A. Rozentsvet, V.G. Kozlov, N.A. Korovina, S.V. Kostjuk // *Macromol. Chem. Phys.* – 2013. – V.214. – P. 2694–2704.
43. Розенцвет, В.А. Синтез катионного поли-1,3-пентадиена под действием комплекса Густавсона / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, Н.А. Коровина, В.П. Иванова // *Журнал прикладной химии.* – 2011. – Т.84, № 9. – С. 1499–1504.
44. Rozentsvet, V.A. A New Insight into the Mechanism of 1,3-Dienes Cationic Polymerization. II. Structure of Poly(1,3-pentadiene) Synthesized with

- ^tBuCl/TiCl₄ Initiating System / V.A. Rozentsvet, N.A. Korovina, V.P. Ivanova, M.G. Kuznetsova, S.V. Kostjuk // J. of Polym. Sci., Part a: Polym. Chem. – 2013. – V.51. – P. 3297–3307.
45. Розенцвет, В.А. Синтез олигопипериленового каучука СКОП на ванадиевых каталитических системах / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, Н.А. Коровина, О.А. Стоцкая, И.А. Пронина, Л.В. Агибалова, Е.Ю. Маретина // Журн. прикл. химии. – 2015. – Т.88, № 11. – С. 1606–1612.
46. Исакова, Н.А. Контроль производства синтетических каучуков / Н.А. Исакова, Г.А. Белова, В.С. Фихтенгольц. – Л.: Химия, 1980. – 240 с.
47. Рафиков, С.Р. Введение в физико-химию растворов полимеров / С.Р. Рафиков, В.П. Будтов, Ю.Б. Монаков. – М.: Наука, 1978. – 328 с.
48. Рафиков, С.Р. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений / С.Р. Рафиков, С.А. Павлова, И.И. Твердохлебова. – М.: Наука, 1963. – 335 с.
49. Гречановский, В.А. Исследование молекулярной структуры геля стереорегулярного полиизопрена / В.А. Гречановский, И.Я. Поддубный // Доклады АН СССР. – 1971. – Т.197, № 3. – С. 643–645.