

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки / специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Разработка методов синтеза низкомолекулярных полимеров бутадиена
с использованием иницирующих систем на основе этилалюминийсесквихлорида

Обучающийся

Д.М. Лаврина

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

д.х.н., В.А. Розенцвет

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Аннотация

Тема выпускной квалификационной работы: Разработка методов синтеза низкомолекулярных полимеров бутадиена с использованием иницирующих систем на основе этилалюминийсесквихлорида.

Целью дипломной работы является разработка эффективного метода получения полностью растворимого низкомолекулярного полимера с использованием метода катионной полимеризации бутадиена.

Задачи работы: осуществить поиск новых иницирующих систем катионной полимеризации бутадиена, которые обеспечат высокую скорость и выход полимера; разработать эффективные методы подавления побочной реакции гелеобразования в ходе полимеризации; провести поиск областей практического применения синтезированных полимеров.

В работе рассмотрены теоретические данные о методах катионной полимеризации бутадиена на различных каталитических и иницирующих системах, о влиянии температуры полимеризации и соотношении компонентов иницирующей системы на молекулярные параметры образующегося полибутадиена.

Экспериментальная часть работы включает в себя проведение процесса катионной полимеризации на этилалюминийсесквихлориде без добавок инициатора и на иницирующей системе этилалюминийсесквихлорид – 2-хлор-2-метилбутан, изучена зависимость выходов полимера в зависимости от концентрации полимера, температуры и времени процесса катионной полимеризации бутадиена, изучение строения полимерной цепи синтезированного полибутадиена при помощи ЯМР спектроскопии, поиск областей практического применения синтезированного полибутадиена.

Выпускная квалификационная работа объемом 49 страниц, состоит из введения, литературного обзора, экспериментального раздела, результатов и их обсуждения, включает в себя 15 рисунков, 13 таблиц и списка литературы из 30 ссылок, включая 8 иностранных источников.

Abstract

Topic of the final qualification work: Development of methods for the synthesis of low-molecular-weight butadiene polymers using ethylaluminosquinchloride-based initiating systems.

The goal of this thesis is to develop an effective method for producing a fully soluble low molecular weight polymer using the cationic butadiene polymerization method.

Objectives: to search for new initiating systems for cationic butadiene polymerization providing high speed and polymer yield; to develop effective methods for suppressing the side reaction of gelling during polymerization; to search for areas of practical application of the synthesized polymers.

In this work the theoretical data on the methods of cationic polymerization of butadiene on different catalytic and initiating systems, on the influence of polymerization temperature and the ratio of components of the initiating system on the molecular parameters of the formed polybutadiene are reviewed.

The experimental part of the work includes the process of cationic polymerization on ethylaluminium sesquichloride without initiator additions and on the initiating system ethylaluminium sesquichloride - 2-chloro-2-methylbutane, the dependence of polymer yields depending on polymer concentration was studied, temperature and time of the butadiene cationic polymerization process, the study of the polymer chain structure of the synthesized polybutadiene by ^{13}C NMR spectroscopy, the search for practical applications of the synthesized polybutadiene.

The graduate qualification work is 49 pages long, consists of an introduction, a literature review, an experimental section, the results and their discussion, includes 15 figures, 13 tables and a reference list of 30 references, including 8 foreign sources

Содержание

Введение.....	5
1 Литературный обзор	7
1.1 Общие представления о катионной полимеризации олефинов и сопряженных диенов.....	7
1.2 Особенности катионной полимеризации бутадиена	7
1.2.1 Методы полимеризации бутадиена	7
1.2.2 Основополагающие исследования по катионной.....	9
1.2.3 Развитие исследований процессов катионной полимеризации	22
2 Экспериментальная часть.....	31
2.1 Характеристика исходных веществ.....	31
2.1.1 Проведение процесса катионной полимеризации	32
2.2 Характеристики полибутадиена	33
2.2.1 Определение нерастворимой фракции в полибутадиене.....	33
2.2.2 Определение молекулярных характеристик полимеров	33
2.3.3 Определение ненасыщенности и содержания структурных	34
2.3.4 Определение времени высыхания пленок полимеров на основе синтезированного полибутадиена	34
3 Результаты и их обсуждение.....	35
3.1 Катионная полимеризация бутадиена под действием.....	35
3.2 Катионная полимеризация бутадиена под действием.....	36
3.3 Строение полимерной цепи полибутадиена, синтезированного.....	42
3.4 Пленкообразующие характеристики синтезированного.....	46
Заключение	48
Список используемой литературы и используемых источников.....	49

Введение

«Бутадиен является наиболее крупнотоннажным промышленно производимым диеновым мономером, который применяется для производства синтетических каучуков, термоэластопластов, а также жидких низкомолекулярных полимеров. В настоящее время мировой объем производства бутадиена составляет 19-20 миллионов тонн» [13].

«При производстве низкомолекулярных полимеров применяются методы анионной, радикальной или стереоспецифической полимеризации бутадиена. Недостатками этих методов полимеризации является высокая стоимость каталитических систем или инициаторов полимеризации бутадиена, сложная технология получения низкомолекулярных полибутадиенов, связанная с разработкой специальных методов регулирования молекулярной массы полимеров, и невысокая скорость процесса полимеризации бутадиена. Значительно меньшее внимание уделяется изучению процессов получения низкомолекулярных полимеров с использованием реакции катионной полимеризации бутадиена» [14].

«К преимуществам процесса катионной полимеризации бутадиена относятся высокие скорости полимеризации и относительная дешевизна иницирующих систем, возможность включения в процесс широкого спектра мономеров. Недостатками процесса является высокая вероятность протекания в ходе реакции катионной полимеризации бутадиена побочных процессов сшивки полимерных цепей, приводящих к образованию нерастворимой фракции в составе полимера. Присутствие в полимерах бутадиена нерастворимой фракции полимера, представляющей собой твердые стеклообразные частицы сшитого полимера, значительно ухудшает его потребительские свойства» [14].

Целью выпускной квалификационной работы является разработка эффективного метода получения полностью растворимого

низкомолекулярного полимера с использованием метода катионной полимеризации бутадиена.

Задачи работы:

- осуществить поиск новых иницирующих систем катионной полимеризации бутадиена, обеспечивающих высокую скорость и выход полимера;
- разработать эффективные методы подавления побочной реакции гелеобразования в ходе полимеризации;
- изучить возможность регулирования молекулярных характеристик и ненасыщенности полимеров бутадиена;
- провести поиск областей практического применения синтезированных полимеров.

1 Литературный обзор

1.1 Общие представления о катионной полимеризации олефинов и сопряженных диенов

«Катионная полимеризация – это процесс образования макромолекул, при котором растущие активные цепи заряжены положительно, а инициатор катионной полимеризации является источником положительного заряда» [2].

Согласно литературным данным [2], [14], [17] в процесс катионной полимеризации способны вступать следующие углеводородные мономеры:

- по $C=C$ связи, например, изобутилен, α -метилстирол, диены, винилалкиловые эфиры и прочие;
- карбонилсодержащие соединения – по связи $C=O$, например, формальдегид, ацетон и другие;
- гетероциклические соединения – с раскрытием цикла, например, циклические оксиды, лактоны и лактамы, при этом активность этих мономеров повышается с увеличением напряженности цикла.

«Процесс катионной полимеризации имеет ряд важных преимуществ перед другими видами полимеризации, такие как высокая скорость реакции, относительно низкая стоимость иницирующих систем и возможность включения в процесс широкого спектра мономеров» [14].

1.2 Особенности катионной полимеризации бутадиена

1.2.1 Методы полимеризации бутадиена

«В настоящее время мировой объем производства бутадиена составляет 19-20 миллионов тонн. Бутадиен широко используется в промышленности для получения синтетических каучуков, термоэластопластов, АБС-пластиков и других полимеров» [10].

Бутадиен впервые был получен в 1863 году [11]. Способность бутадиена вступать в реакцию полимеризации была установлена лишь в 1909 году, когда впервые был получен каучукообразный полимер в ходе термической полимеризации бутадиена [1], [23].

В 1911 году появились публикации о проведении процесса полимеризации бутадиена, инициированного металлическим натрием [1], [23]. Начало Первой мировой войны и экономическая блокада Германии побудило компанию Bayer Corp. разработать первое в мире опытно-промышленное производство синтетического каучука на основе 2,3-диметилбутадиена. Затем, в 1926 году немецкая компания IG Farbenindustrie решила возобновить исследования по анионной полимеризации бутадиена, инициируемой натрием [1]. Эта работа в конечном итоге привела к разработке и внедрению в Германии промышленных процессов получения синтетического полибутадиенового каучука двух марок: Buna 32 и Buna 115. Параллельно с этим, в 1920-х годах в Германии и США проводились исследования по разработке процесса эмульсионной полимеризации бутадиена. Процесс полимеризации бутадиена инициировался по радикальному механизму под действием гидроперекиси изопропилбензола [1]. После разработки в Германии процесса получения сополимеров бутадиен-стирольных каучуков методом эмульсионной полимеризации значительно возросло использование бутадиена в промышленности. Полимеры бутадиена можно получить различными способами полимеризации, которые приводят к синтезу полибутадиена с разной микроструктурой, средней молекулярной микроструктурой и молекулярно-массовым распределением, степенью разветвленности, типами разветвления и, в ряде случаев, функциональными концевыми группами [4].

«В СССР промышленное производство полибутадиенового каучука было освоено в 1932 году. В качестве катализатора полимеризации бутадиена было предложено использовать металлический натрий, и полимер, полученный по данному методу, выпускался под торговой маркой СКБ» [1].

На сегодняшний день в промышленности для производства полимеров на основе бутадиена используются методы радикальной, анионной или стереоспецифической полимеризации на катализаторах Циглера-Натта [2], [4], [8]. Методы катионной полимеризации для синтеза полибутадиенов находят ограниченное применение в промышленности, так как у данного процесса существует ряд недостатков, например, высокая вероятность получения нерастворимой фракции в полимере, которая ухудшает эксплуатационные характеристики полимеров [8], [14].

Далее представлен более подробный обзор литературы, изучающий процесс катионной полимеризации бутадиена в присутствии различных иницирующих систем.

1.2.2 Основополагающие исследования по катионной полимеризации бутадиена

«Катионная полимеризация сопряженных диенов представляет собой процесс получения высокомолекулярных соединений, при котором образование полидиенов происходит за счет последовательного присоединения молекул мономера к положительно заряженному реакционноспособному центру (карбокатиону) растущей полимерной цепи»[8].

В публикациях начала и середины XX века было показано, что бутадиен способен полимеризоваться по катионному механизму под действием кислот Бренстеда или кислот Льюиса [3], [8], [14], [16], [19], [24], [26].

«При обсуждении результатов данного раздела следует отметить, что в наименовании компонентов каталитических систем на современном этапе исследований изменилась терминология. По старой терминологии [3], [8], [17], [19], [24], [26] катионные каталитические системы состояли из катализатора ($TiCl_4$, $AlCl_3$ и т.д.) и сокатализатора (вода, органические кислоты и т.д.). Согласно современной терминологии процесс катионной полимеризации сопряженных диенов протекает под действием

инициирующих систем, состоящих из кислоты Льюиса, например, $TiCl_4$, $AlCl_3$, и инициатора полимеризации, например, воды, органических кислот и других реагентов» [14].

Катионная полимеризация бутадиена впервые была описана в работе Зелинского с соавторами [3]. В качестве кислоты Льюиса в данном процессе использовали трихлорид алюминия. Авторы отметили низкую скорость реакции катионной полимеризации бутадиена под в присутствии трихлорид алюминия. При проведении реакции в присутствии 1 мас.% $AlCl_3$ в расчете на бутадиен выход полимера составил 30 мас.% при продолжительности процесса 288 часа. При увеличении содержания $AlCl_3$ в реакционной массе до 5 мас.% выход реакции вырос до 68 мас.%, при этом время реакции сократилось до 4 часов. Полученный полибутадиен представлял собой смолу серого цвета, содержащую твердые частицы нерастворимой фракции. Авторы работы [3] установили, что с увеличением содержания $AlCl_3$ в реакционной массе количество нерастворимой фракции в полибутадиене резко возрастало.

В работе [19] изучена структура полимеров, полученных катионной полимеризацией бутадиена в присутствии различных кислот Льюиса: $TiCl_4$, $FeCl_3$, $BF_3 \cdot OEt_2$, $ZnCl_2$, $ZrCl_4$, $CdCl_2$. Установлено, что с увеличением продолжительности процесса полимеризации растворимость синтезированных полимеров бутадиена снижалась. Показано, что полимерная цепь «катионного» полибутадиена состоит из 1,4- и 1,2-звеньев. С ростом конверсии бутадиена в структуре полимера возрастало содержание 1,2-звеньев. По мнению авторов работы [19], высокое содержание 1,2-структур в дальнейшем приводило к сшиванию макромолекул и образованию нерастворимой фракции.

«Было обнаружено, что проведение процесса полимеризации в присутствии тетрахлорида титана позволило уменьшить содержание 1,4-звеньев в полимерной цепи полибутадиена. Введение в иницирующую систему на основе $TiCl_4$ диэтилового эфира не оказывало существенного

влияния на микроструктуру полимерной цепи «катионного» полибутадиена, в то время как использование более полярного растворителя (нитроэтана или нитробензола) снижало количество 1,4-звеньев» [19].

В работе [26] представлены результаты по полимеризации бутадиена под действием трихлорида алюминия и тетрахлорида олова. Условия процесса катионной полимеризации и микроструктура синтезированных полимеров представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты по катионной полимеризации бутадиена под действием SnCl₄ и AlCl₃ по данным работы [26]

Кислота Льюиса	Температура, °С	Растворитель	Время до достижения 50 мас.% конверсии бутадиена	Микроструктура полимера, %	
				1,2-звенья	1,4-транс-звенья
SnCl ₄	30	CHCl ₃	48 часов	7,6	28,3
AlCl ₃	-30	EtBr	15 минут	4,8	12,4
AlCl ₃	-78	EtBr	10 минут	7,1	21,5

Авторы не очищали исходные реагенты от воды, поэтому результаты данной работы считаются весьма спорными [14]. Синтезированные полибутадиены выделяли путем коагуляции полимера в спирт с последующим растворением в бензоле. Затем полимерную массу дополнительно фильтровали от частиц нерастворимой фракции, а растворимую часть отбирали для спектрального анализа. В ходе спектрального анализа было установлено, что макромолекулы «катионного» полибутадиена содержали 1,2-звенья и 1,4-транс-звенья [26]. Сумма 1,2-звеньев и 1,4-транс-звеньев, указанная в таблице 1, находилась в пределах от 17 до 36 мол.%. По-видимому, остальные звенья в полибутадиене являются насыщенными, поэтому их структуру методом ИК-спектроскопии идентифицировать было невозможно.

В работе [24] изучена катионная полимеризация бутадиена под действием таких кислот Льюиса как: трихлорид алюминия, тетрахлорид олова, эфират трифторида бора, комплекс трифторида бора с водой, серной

кислоты, хлорсульфоновой кислоты. Авторы работы отметили, что катионная полимеризация бутадиена чувствительна к примесям в бутадиене и растворителях (хлороформе, гексане, бромистом этиле), особенно к содержанию воды в исходных веществах. Большие трудности возникли при воспроизведении экспериментальных результатов из-за сложности очистки исходных реагентов от воды. На первом этапе работы авторы изучили процесс полимеризации бутадиена под действием хлорсульфоновой кислоты. Установлено, что эта кислота Бренстеда достаточно активна в полимеризации бутадиена при температуре минус 75°C. Конверсия за 1 час реакции составляла от 8 до 60 мас.% в зависимости от количества и природы растворителя. В большинстве случаев растворимость полученных полибутадиенов в бензоле составляла менее 40 мас.%. Авторы установили оптимальную концентрацию кислоты Льюиса и объем растворителя, при использовании которых образовывался каучукоподобный полибутадиен [24].

При проведении катионной полимеризации бутадиена под действием тетрахлорида олова было установлено, что реакция практически не протекает при температуре минус 75°C и 0°C [24]. Однако при проведении процесса при температуре 30°C и 50°C были получены достаточно высокие выходы полибутадиена. Результаты по катионной полимеризации бутадиена под действием тетрахлорида олова в среде хлороформа представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты катионной полимеризации бутадиена под действием SnCl₄ в среде хлороформа по данным работы [11]. [SnCl₄] = 5 мас.%

Температура, °C	Количество растворителя, мл	Время реакции, ч	Конверсия мономера, мас.%
30	10	48	55
	25	48	63
	35	48	1
	25	168	67
50	35	48	55
	25	48	69

Авторы работы [24] сделали вывод, что увеличение времени реакции приводило к возрастанию конверсии бутадиена, что также сопровождалось снижением растворимости полученных полимеров. Внешний вид синтезированных полибутадиенов варьировался от липких каучукоподобных смол до твердой крошки.

В случае катионной полимеризации бутадиена в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ наблюдалась плохая воспроизводимость результатов [24]. Например, было отмечено, что при проведении трех параллельных экспериментов по полимеризации наименьшее значение конверсии бутадиена достигалось в первой емкости. По мнению авторов, это было связано с использованием чистой сухой пипетки при дозировке раствора $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. К моменту дозировки $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ для других емкостей, оставшийся в пипетке эфират трифторида бора, по-видимому, успевал прореагировать с водой. Другими факторами, которые влияли на конверсию и тип образующегося полимера, являлись чистота кислоты Льюиса, концентрация бутадиена, растворитель и температура реакции. В таблице 3 представлены результаты катионной полимеризации бутадиена в присутствии эфирата трифторида бора, показывающие влияние всех перечисленных факторов.

Таблица 3 – Результаты полимеризации бутадиена под действием эфирата трифторида бора в различных условиях по данным работы [24]

Концентрация кислоты Льюиса, мас. %	Растворитель (объем), мл	Температура реакции, °С	Время, ч	Конверсия, мас. %	Растворимость бутадиена, мас. %
10	Гексан (10)	0	72	89	54
10	Гексан (20)	0	72	95	52
10	Гексан (30)	0	72	95	55
10	Гексан (50)	0	72	100	–
10	Этилбромид (30)	0	22	53	19
10	Хлороформ (30)	0	12	60	72
10	Этилбромид (40)	0	22	60	17
10	Хлороформ (40)	0	6	49	43
15	Этилбромид (30)	-20	2	57	53

Продолжение таблицы 3

15	Хлороформ (10)	-20	97	33	–
15	Хлороформ (15)	-20	97	63	93
15	Хлороформ(20)	-20	97	61	–

«При концентрации катализатора 10 мас.% максимальная конверсия бутадиена достигалась в среде гексана при 0°С за время процесса 72 часа. Внешний вид полибутадиенов, полученных в присутствии эфирата трифторида бора, варьировался от вязких жидкостей до липких каучукоподобных полимеров. При замене эфирата трифторида бора на комплекс трифторида бора с водой наиболее высокая скорость реакции полимеризации полибутадиена наблюдалась при температуре 30°С. При данной температуре 100 мас.% конверсия мономера достигалась за 18 часов при концентрации катализатора 13 мас.%» [24].

Эксперименты по полимеризации бутадиена под действием трихлорида алюминия первоначально проводились при температуре 0°С [24]. Через 7 дней процесса удалось получить небольшое количество полимера. В дальнейшем полимеризация бутадиена проводилась при температуре минус 75°С. Каучукоподобный «катионный» полибутадиен был получен с использованием в качестве кислоты Льюиса раствора трихлорида алюминия в бромистом этиле. В качестве растворителей для процесса полимеризации также были использованы сероуглерод, нитрометан и нитропропан, однако, выход полибутадиена при их применении находился на более низком уровне. Авторами работы [24] обнаружено, что катионная полимеризация бутадиена под действием $AlCl_3$ протекала с более высокой скоростью при уменьшении температуры полимеризации. При добавлении $AlCl_3$ в реакционную массу при температуре минус 110°С происходила бурная полимеризация бутадиена с образованием хрупкой крошки полимера с выходом 60 мас.%, что вдвое превышало выход полимера, полученного в аналогичных условиях при температуре минус 75°С. Растворимость каучукоподобных полимеров резко уменьшалась при увеличении конверсии бутадиена [24]. «В ходе

полимеризации было установлено, что изменение природы кислоты Льюиса не влияло на содержание 1,4-звеньев в структуре полибутадиена. Различные образцы синтезированного полибутадиена содержали от 53% до 60% 1,4-звеньев» [24].

В более поздней работе сообщалось о «катионной полимеризации бутадиена в среде бензола под действием диэтилалюминийхлорида в сочетании с гидратами различных солей» [16]. Результаты полимеризации бутадиена представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты полимеризации бутадиена в растворе бензола под влиянием Et_2AlCl и различных кристаллогидратов солей (КГС) при 20 °С по данным работы [15]. Время реакции 24 часа

КГС	Концентрация КГС, г/10 мл	Выход полимера, мас. %	Ненасыщенность полибутадиена, мол. %
Отсутствует	–	–	–
$\text{LiCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,2	18,0	–
$\text{LiCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,5	31,5	40,0
$\text{LiCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,7	52,5	50,5
$\text{BaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,8	31,5	57,5
$\text{BaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,7	37,6	–
$\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,8	18,3	64,0

«Установлено, что катионная полимеризация бутадиена под действием AlEt_2Cl не протекала в случае отсутствия кристаллогидратов солей в реакционной массе и применения тщательно осушенных растворителя и мономера. При введении в реакционную массу кристаллогидратов хлоридов лития, бария или кальция было обнаружено, что процесс полимеризации бутадиена протекает с невысокой скоростью (таблица 4). Полученные полибутадиены имели низкую молекулярную массу и пониженную ненасыщенность (на уровне 40-64%), но были хорошо растворимы в ряде органических растворителей. Снижение температуры полимеризации до минус 78°С позволяло существенно повысить ненасыщенность синтезированного полибутадиена» [16].

В работе [21] исследована катионная полимеризация бутадиена под действием иницирующей системы $C_2H_5AlCl_2-TiCl_4$. Авторы установили, что при проведении полимеризации в среде ароматических растворителей фрагменты молекул растворителя могут быть включены в структуру полимера. В ходе эксперимента измеряли содержание фенильных групп и другие изменения в структуре и свойствах полимера в соответствии с различными условиями процесса полимеризации. Установлено, что полимеризация бутадиена под действием иницирующей системы $C_2H_5AlCl_2-TiCl_4$ в среде н-гептана, приводит к получению нерастворимых полимеров. Проведение процесса полимеризации в среде ароматических растворителей позволяет получить растворимые полимеры. По мнению авторов работы [21], полибутадиен, синтезированный в н-гептане, может быть нерастворим в обычных растворителях по двум причинам: либо из-за высокого содержания в полимерной цепи сшитых структур, либо потому, что они имеют правильную лестничную структуру с длинными последовательностями конденсированных колец. В полимерах бутадиена, полученных в ароматических растворителях, регулярность лестничной структуры нарушается включениями в цепь полимера фрагментов молекул растворителя и другими побочными реакциями, которые способствуют структурным изменениям. Ароматические углеводороды также влияют на скорость полимеризации из-за их диэлектрической проницаемости и склонности к образованию комплексов с соединениями алюминия. В катионной полимеризации ненасыщенных мономеров бензол действует как агент передачи растущей цепи [8], [14]. Результаты полимеризации для бутадиена под действием иницирующей системы $C_2H_5AlCl_2-TiCl_4$ представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Влияние мольного соотношения компонентов иницирующей системы на структуру полибутадиена. Условия реакции: 20°C, время полимеризации – 3 часа, объем C₆H₆ = 30 мл, [C₄H₆] = 1М. По данным работы [21]

[EtAlCl ₂], моль	[TiCl ₄], моль	Содержание звеньев в полибутадиене, мол.%	
		~C=C~	~C ₆ H ₅
0,027	0,20	17	7
0,033	0,067	14	7
0,050	0,033	22	9
0,270	0,033	47	3

Как видно из данных таблицы, структура полимерной цепи зависит от соотношения компонентов в составе иницирующей системы. Установлено, что число фенильных групп в полибутадиене достигает 7-9 на 100 мономерных звеньев. Содержание фенильных групп в полимерах зависит от соотношения бензол/н-гептан в реакционной массе и состава иницирующей системы. В ходе изучения процесса полимеризации бутадиена установлено, что содержание фенильных групп в полибутадиене низкое, в случае избытка EtAlCl₂ в системе и относительно высокое – при избытке TiCl₄.

Содержание фенильных групп практически не зависит от температуры реакции. Скорость полимеризации бутадиена увеличивается с повышением температуры процесса как в среде н-гептана, так и в смеси растворителей н-гептан/бензол. Растворимость полимеров бутадиена снижается с увеличением концентрации иницирующей системы и мономера. Авторы работы [21] считают, что реакции сшивки полимерных цепей могут происходить в ходе процессов алкилирования бутадиена фенильными группами, а также через ненасыщенные участки в полимерной цепи. Предлагаемый механизм полимеризации включает стадии катион-радикального инициирования и роста цепи. Активированный катион-радикал мономера образуется в результате переноса одного электрона от мономера к акцептору электронов, образующегося при взаимодействии компонентов катализатора [21]. Рост цепи включает одновременное или последовательное

присоединение катион-радикала к мономеру с образованием полимера с циклическими катион-радикальными концевыми группами.

В работе [22] изучена полимеризация бутадиена под действием иницирующей системы $C_2H_5AlCl_2-TiCl_4$. В предыдущей работе было показано, что на структуру полимеров бутадиена, синтезированных в присутствии данной каталитической системы, оказывает влияние мольного соотношение $EtAlCl_2$ к $TiCl_4$, поэтому авторы решили более подробно изучить процесс полимеризации при различных пропорциях компонентов иницирующей системы. Полимеризация бутадиена с использованием системы $EtAlCl_2-TiCl_4$ позволяет получить полибутадиен с более высокими выходами и с более высоким уровнем содержания 1,4-транс-звеньев. Полибутадиен образуется при мольных соотношениях $EtAlCl_2$ к $TiCl_4$ в диапазоне от 20:1 до 1:20. Структура полибутадиена изменяется в соответствии с соотношением Al/Ti таким образом, что содержание 1,4-транс-звеньев находится в пределах от 5 до 26 мол.%. Содержание 1,2-звеньев всегда ниже 4 мол.%, 1,4-цис-звенья в структуре полибутадиена не обнаружены. Зависимость содержания 1,4-транс- и 1,2-звеньев от мольного соотношения Al к Ti в иницирующей системе представлена в таблице 6.

Таблица 6 – Влияние соотношения Al/Ti на микроструктуру полибутадиена. Условия реакции: $20^\circ C$, $[C_4H_6] = 1M$. По данным работы [22]

	Ti/Al	1,4-транс- звенья, мол.%	1,2-звенья, мол.%	<u>1,4-транс-</u> <u>1,2-звенья</u>
[EtAlCl ₂]=0.025M	1,25	12,4	2,6	4,7
	2,50	12,9	2,3	5,8
	7,50	10,5	2,2	4,8
	10,00	11,1	2,2	5,0
	15,00	9,4	1,8	5,2
	18,70	10,7	2,2	4,9
	20,00	10,8	2,1	5,1
[TiCl ₄]=0.033M	1,56	17,2	3,0	5,7
	2,34	15,4	2,7	5,7

Продолжение таблицы 6

	Ti/Al	1,4-транс- звенья, мол.%	1,2-звенья, мол.%	<u>1,4-транс-</u> <u>1,2-звенья</u>
[TiCl ₄]=0.033M	3,12	15,6	1,9	8,2
	3,90	24,4	2,2	11,1
	6,00	24,3	1,3	18,7
	8,00	26,0	0,8	32,5
	20,00	23,6	<0,4	>60

По результатам, представленным в таблице 6, авторы установили, что на каждые 8-9 мономерных звеньев приходится одно «линейное» звено, и примерно каждое шестое линейное звено находится в 1,2-положении. В ходе исследования было установлено, что активность каталитической системы возрастала с увеличением концентрации одного из компонентов при постоянной концентрации другого компонента. Скорость полимеризации при постоянной концентрации мономера постепенно снижалась по мере протекания реакции и через достаточно длительное время уменьшалась практически до нуля. При всех соотношениях Al/Ti каталитическая система наиболее эффективна в начале процесса полимеризации. Установлено, что ароматические растворители увеличивали скорость полимеризации бутадиена под действием иницирующей системы C₂H₅AlCl₂-TiCl₄. В толуоле и в ксилоле продуктами реакции являлись не высокомолекулярные полимеры, а олигомерные низкомолекулярные смолы, содержащие значительное количество остатков растворителя. Анализ инфракрасных спектров полимеров, полученных в среде бензола, указывал на монозамещение ароматических колец, тогда как полимеры, полученные в среде толуола, содержат в своей структуре преимущественно пара-замещенные толуольные остатки. Полимеры, полученные в бензоле, обычно содержали от 7 до 9 фенильных групп на 100 мономерных звеньев. Структура полимеров, полученных в ароматических растворителях идентична структуре полимеров, полученных в алифатической среде, за исключением присутствия ароматических фрагментов. Использование

ароматических растворителей позволило установить различия между каталитическими системами с избытком $TiCl_4$ и избытком $C_2H_5AlCl_2$. В ходе работы показано, что содержание метильных групп в полибутадиене при соотношении $Ti > Al$ в ароматических растворителях выше, чем в алифатических растворителях. Различия между этими двумя типами иницирующих систем показаны в таблице 7.

Таблица 7 – Различия между каталитическими системами с избытком Al и Ti при полимеризации бутадиена. По данным работы [22]

Растворитель	Ti > Al	Al > Ti
Алифатический растворитель	<ol style="list-style-type: none"> 1. Быстрое снижение начальной скорости полимеризации. 2. 10-12% – 1,4-транс-звеньев, 2-3% – 1,2-звеньев. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Медленное снижение начальной скорости полимеризации. 2. 24-26% – 1,4-транс-звеньев, < 0.4% – 1,2-звеньев.
Ароматический растворитель	<ol style="list-style-type: none"> 1. Фрагменты растворителя в полимерной цепи. 2. 12% – 1,4-транс-звеньев, 3% – 1,2-звеньев. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Низкое содержание ароматических фрагментов в цепи. 2. До 40% – 1,4-транс-звеньев, <1% – 1,2-звеньев.

В работах [18], [20] обобщены некоторые особенности катионной полимеризации сопряженных диенов. «Авторы отмечают, что полимеры бутадиена представляют собой низкомолекулярные продукты, внешний вид которых варьировался от вязких жидкостей до хрупких твердых полимеров. Микроструктура полимерной цепи преимущественно состояла из 1,4-транс-звеньев с включениями 1,2-звеньев. Однако, химический анализ показывал, что общая ненасыщенность полимерной цепи значительно ниже, чем по данным инфракрасного анализа, в котором предполагалось, что общая ненасыщенность составляла 100 процентов. Идентификация структур, ответственных за потерю ненасыщенности, не производилась. В ходе исследования полимеризации бутадиена на катализаторах типа Циглера-Натта, состоящими из алкил- или арилмагнийбромидов или триэтилалюминия в сочетании с тетрахлоридом титана, было отмечено, что конверсия и природа полимера зависели от мольного соотношения Mg/Ti и Al/Ti . Кривые

конверсии содержат два максимума: первый – при молярном соотношении RMgX к TiCl_4 , равном 0,5-1, или молярном соотношении $\text{AlR}_3/\text{TiCl}_4$ ниже 1, второй – при молярном соотношении Mg/Ti , равном 3-5 или Al/Ti около 1»[18]. Зависимость представлена на рисунке 1.

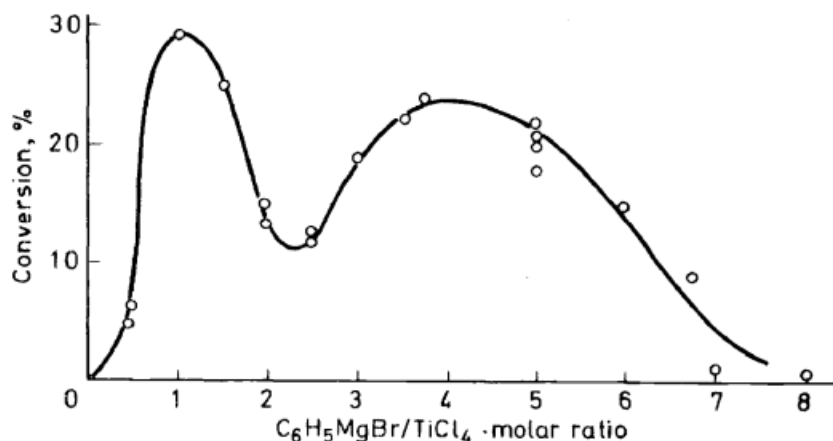


Рисунок 1 – Зависимость выхода полибутадиена от соотношения компонентов каталитической системы, полимер синтезирован под действием $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr-TiCl}_4$. По данным работы [20]

Результаты полимеризации бутадиена под действием иницирующей системы $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr-TiCl}_4$ представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Влияние температуры на полимеризацию бутадиена под действием иницирующей системы $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr-TiCl}_4$. По данным работы [20]

$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}/\text{TiCl}_4$	Температура, °C	Выход полимера, г	Содержание 1,4-транс-звеньев, мол. %
0,3	54	0,05	7
	41	0,04	11
	27	0,10	15
	15	0,14	17
	5	0,16	26
2,0	87	2,7	–
	75	0,60	–
	66	0,50	–
	27	0,15	–

В ходе полимеризации бутадиена в присутствии системы $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr-TiCl}_4$ установлено, что при соотношении Mg/Ti , равном 0,3, в области

первого максимума выход полибутадиена снижался с повышением температуры. Однако при соотношении Mg/Ti, равном 2,0, в области второго максимума выход полимера увеличивался с повышением температуры. Это свидетельствовало о протекании процесса при различных механизмах полимеризации [20]. Использование ароматических растворителей в качестве реакционной среды для катионной полимеризации сопряженных диенов приводила к включению большого количества ароматических фрагментов растворителя в полимерную цепь, что указывает на то, что в ходе полимеризации протекала реакция передачи растущей цепи на растворитель. Однако, в отличие от обычных реакций передачи цепи, в которых перенос приводит к обрыву цепи и включению только одной фенильной группы в структуру полимера, катионная полимеризация дала полимеры с высокой вязкостью. Авторы работы [20] полагали, что образование практически насыщенных полимеров, содержащих конденсированные циклогексановые кольца, по-видимому, характерно для полимеризации сопряженных диенов под действием любых иницирующих систем.

1.2.3 Развитие исследований процессов катионной полимеризации бутадиена на современном этапе

В литературе появилось большое количество статей, посвященных изучению процесса катионной полимеризации сопряженных диенов под действием различных иницирующих систем [12], [13], [15], [25], [27], [28]. Повышение интереса исследований процесса катионной полимеризации сопряженных диенов связано с организацией промышленного производства ряда низкомолекулярных полимеров с использованием реакции катионной полимеризации [14], [25], [28]. Рассмотрим некоторые современные работы, посвященные катионной полимеризации бутадиена.

В работе [13] авторы исследовали катионную полимеризацию бутадиена в присутствии иницирующей системы тетрахлорид титана – трет-бутилхлорид. На рисунке 2 представлены кинетические кривые процесса

полимеризации бутадиена в присутствии различных иницирующих систем при температуре минус 78°C.

«Установлено, что полимеризация бутадиена под действием тетрахлорида титана без добавок инициатора в систему протекала с низкой скоростью (рисунок 2, зависимость 1). Если ввести в реакционную массу инициатор полимеризации, например, трет-бутилхлорид, то скорость резко возрастала (рисунок 2, зависимости 3-6). Повышение температуры процесса полимеризации с минус 78°C до плюс 20°C принципиально не изменял характер конверсионных зависимостей катионной полимеризации бутадиена, хотя скорость полимеризации существенно уменьшалась. Данная зависимость представлена на рисунках 2 и 3» [13].

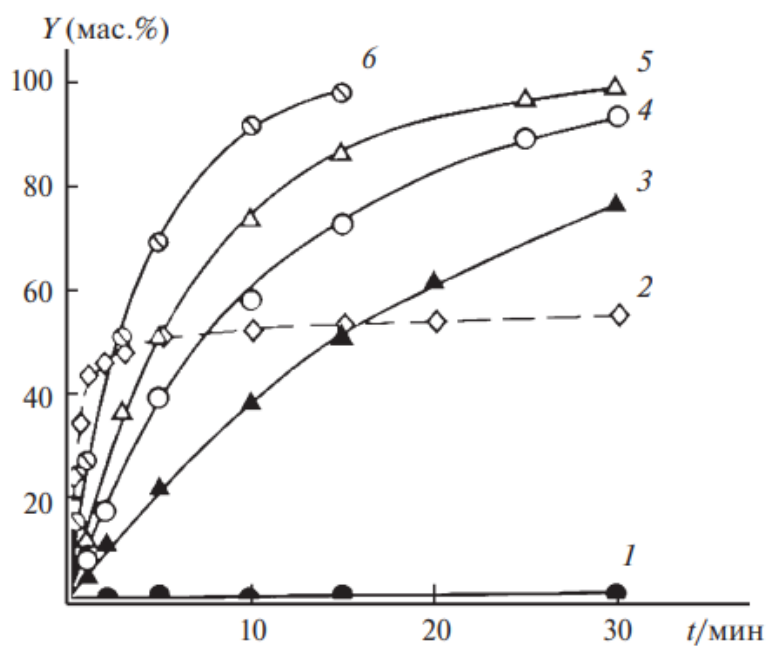


Рисунок 2 – Зависимость конверсии бутадиена (Y) от продолжительности полимеризации (t) в присутствии $TiCl_4$ (1), $TiCl_4-CF_3COOH$ (2) и $TiCl_4-(CH_3)_3CCl$ (3-6) при минус 78°C; $[C_4H_6]=2.0$ (2), 4.0 (1, 3-6) моль·л⁻¹; $[TiCl_4]=1.5 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹; $[CF_3COOH]:[TiCl_4]=2.0$ (2); $[(CH_3)_3CCl]:[TiCl_4] = 20$ (3), 50 (4), 100 (5) и 300 (6) по данным работы [13]

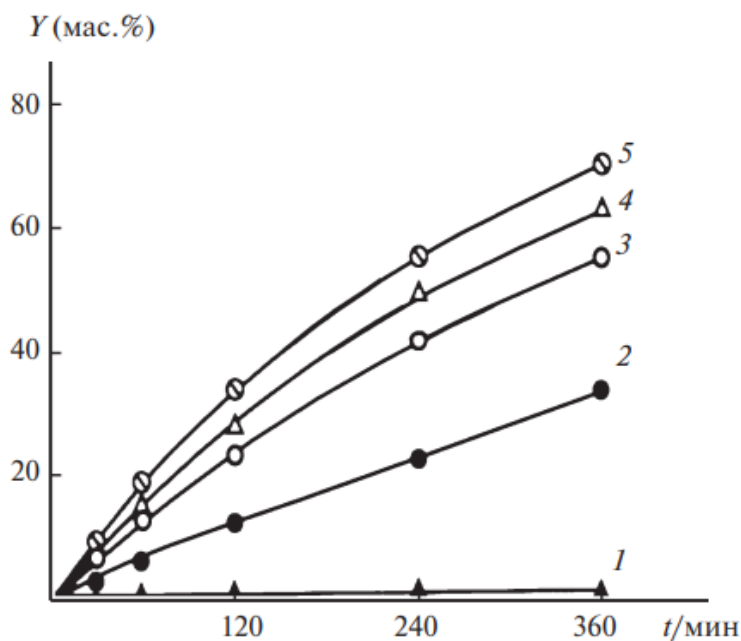


Рисунок 3 – Зависимость конверсии бутадиена (Y) от продолжительности полимеризации (t) в присутствии TiCl₄ (1) и иницирующей системы TiCl₄–(CH₃)₃CCl (2-5). Температура +20°C, [C₄H₆]=4.0 моль·л⁻¹; [TiCl₄]=1.5·10⁻² моль·л⁻¹; [(CH₃)₃CCl]:[TiCl₄]=20 (2), 50 (3), 100 (4) и 300 (5) по данным работы [13]

В процессе исследования полимеризации бутадиена с использованием TiCl₄-трет-бутилхлорид в качестве иницирующей системы было выявлено, что образование нерастворимой фракции в полибутадиене происходит только при температуре минус 78 °С и определенных мольных соотношениях ТБХ к TiCl₄. Данный процесс наблюдается при соотношении 20 к 1 и 50 к 1 соответственно. При увеличении температуры полимеризации до плюс 20°C нерастворимая фракция в полимере не образуется независимо от соотношения ТБХ и TiCl₄. Во всех случаях с ростом соотношения ТБХ к TiCl₄ уменьшались значения средних молекулярных масс синтезированного полибутадиена.

«В результате анализа ЯМР-спектров синтезированного «катионного» полибутадиена установлено, что «ненасыщенная часть основной полимерной цепи состоит на 81 мол.% из 1,4-транс-звеньев и на 19 мол.% из 1,2-звеньев. Также данная иницирующая система позволяла получить макромолекулы, которые будут содержать начальные трет-бутильные и концевые хлорсодержащие звенья. Данные зависимости представлены в таблице 9» [13].

Таблица 9 – Зависимость конверсий бутадиена (Y), средних молекулярных характеристик от температуры (Т), мольного соотношения ТБХ:TiCl₄ и времени полимеризации (t) по данным работы [13]

Т, °С	$\frac{\text{ТБХ}}{\text{TiCl}_4}$, МОЛЬ/МОЛЬ	t, МИН	Y мас. %	Содержание НФ, мас. %	Молекулярные характеристики		
					$M_n \cdot 10^{-3}$, Г/МОЛЬ ⁻¹	$M_w \cdot 10^{-3}$, Г/МОЛЬ ⁻¹	M_w/M_n
-78	50	2	18.1	0	3.6	10.1	2.8
		5	39.5	0	4.3	16.0	3.7
		15	72.3	0	5.0	59.9	12.0
		30	93.2	0	5.4	87.9	16.3
		60	98.8	39,4	2.9	28.7	9.9
	300	1	27.4	0	1.9	5.0	2,6
		2	38.1	0	2.0	5.4	2,7
		5	51.0	0	2.1	8.7	4,1
		15	69.0	0	2.3	10.8	4,7
		+20	50	60	12.9	0	2.8
120	23.7			0	2.8	12.6	4,5
240	42.4			0	2.9	14.7	5,1
1440	95.4			0	3.0	20.8	6,9
300	60		19.2	0	1.2	3.0	2,5
	120		34.3	0	1.2	3.2	2,7
	240		56.0	0	1.3	3.3	2,5
	1440		99.99	0	1.7	3.5	2,1

Таким образом, варьирование температуры полимеризации и соотношения компонентов иницирующей системы позволяло регулировать молекулярные параметры образующегося полибутадиена.

Более подробно строение цепи катионного полибутадиена, синтезированного на каталитической системе TiCl₄–трет-бутилхлорид, рассмотрено в работах [12], [13], [27]. Структура полибутадиена, синтезированного под действием катионных иницирующих систем, была изучена с помощью метода ¹³C ЯМР-спектроскопии, которая представлена на рисунке 4.

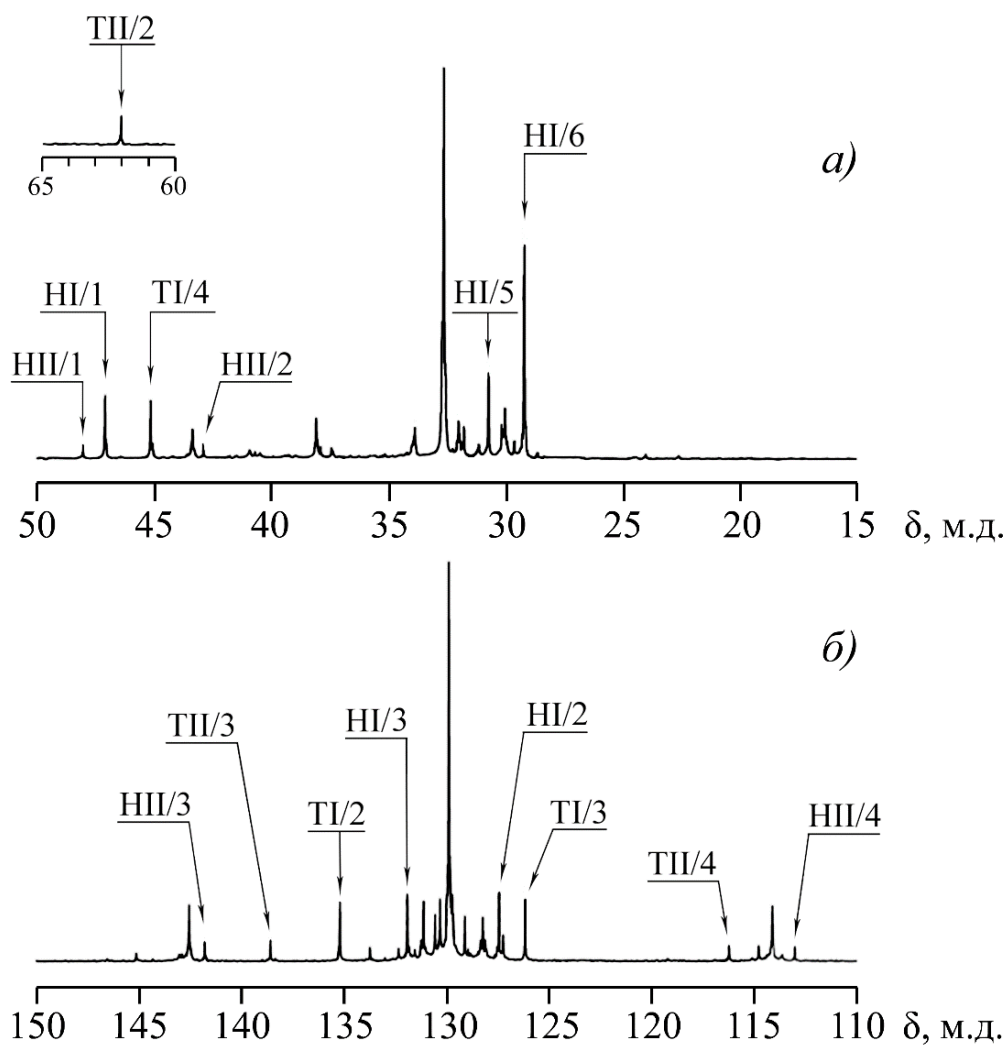


Рисунок 4 – Алифатическая (а) и олефиновая (б) области спектра ЯМР ^{13}C катионного полибутадиена при температуре минус 78°C ; $[\text{C}_5\text{H}_8]=4,0$ моль·л $^{-1}$; $[\text{TiCl}_4]=1,5 \cdot 10^{-2}$ моль·л $^{-1}$; $[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]:[\text{TiCl}_4]=300$; время полимеризации 0,5 мин; конверсия бутадиена 16,8 мас.% [13]

Было отмечено, что 1,4-транс-звено, расположенное в триаде 1,4-транс-звеньев (структура I), являлась доминирующей структурой в основной полимерной цепи полибутадиена. Строение структурного звена представлено на рисунке 5.

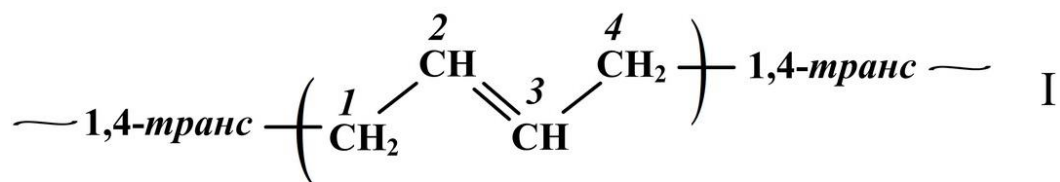


Рисунок 5 – Строение структурного звена I в полимерной цепи полибутадиена. По данным работы [27]

«Сигнал с химическим сдвигом (δ) 32,6 м.д. соответствует метиленовым атомам углерода C(1) и C(4) а сигнал при 129,8 м.д. соответствует метиновым атомам углерода C(2) и C(3). В спектрах полибутадиена также были обнаружены сигналы атомов углерода 1,4-транс-звена, связанного с алифатическим и метиновым атомом углерода 1,2-звена и 1,4-транс-звеном. Данная структура представлена на рисунке 6» [27].

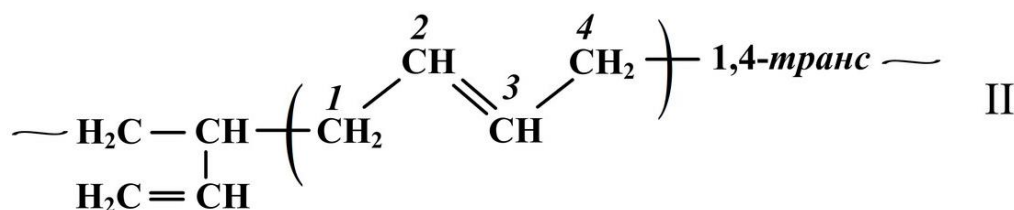


Рисунок 6 – Строение структурного звена II в полимерной цепи полибутадиена. По данным работы [27]

«Сигнал с δ 38,0 м.д. соответствует атому углерода C (1), а метиновые атомы углерода C (2) и C (3) имеют сигналы с δ 128,2 и 131,1 м.д., соответственно. Атом углерода C (4), связанный с 1,4-транс-звеном, имеет сигнал с δ 32,6 м.д. В спектре бутадиена наблюдаются сигналы атомов углерода 1,4-транс-звена, связанного с алифатическим метиленовым атомом углерода 1,2-звена и 1,4-транс-звеном. Строение структурного звена представлено на рисунке 7» [27].

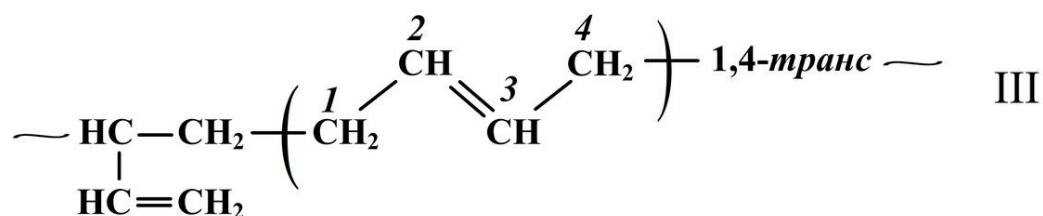


Рисунок 7 – Строение структурного звена III в полимерной цепи полибутадиена. По данным работы [27]

«Сигналы с δ 30,0 м.д.; 130,3 м.д.; 129,6 м.д.; 32,6 м.д. принадлежат атомам углерода C(1), C(2), C(4) 1,4-транс-звеньев структуры III. Кроме того, в полимерной цепи полибутадиена присутствуют 1,2-звенья, расположенные между 1,4-транс-структурами (структура IV). Строение звена представлено на рисунке 8» [27].

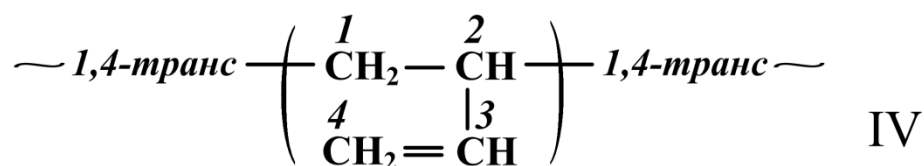


Рисунок 8 – Строение структурного звена IV в полимерной цепи полибутадиена. По данным работы [27]

«Атомам углерода 1,2-звена структуры IV соответствуют сигналы (δ): 1 – 33,8 м.д.; 2 – 43,3 м.д.; 3 – 142,5 м.д., 4 – 114,1 м.д.» [27].

«На спектрах ЯМР ^{13}C полибутадиена обнаружены сигналы трет-бутильных групп, связанных с 1,4-транс-звеном (структура III) и 1,2-звеном (структура III) полимерной цепи полибутадиена. Можно предположить, что трет-бутильные группы являются начальными звеньями макромолекул полибутадиена, образующимися в результате инициирования процесса полимеризации, трет-бутильными катионами. Звенья макромолекул представлены на рисунке 9» [13].

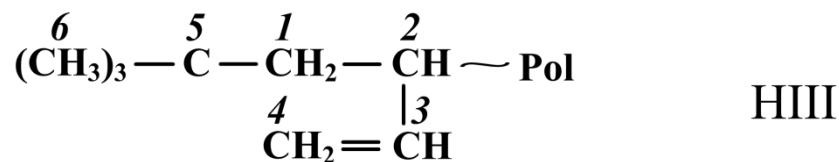
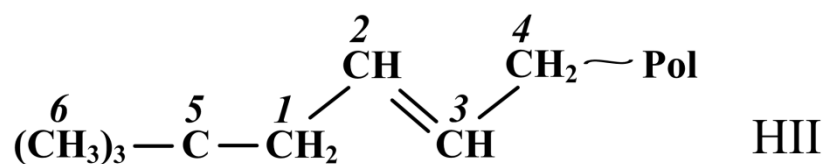


Рисунок 9 – Строение начальных звеньев полимерной цепи полибутадиена со структурами III и III. По данным работы [14]. Атомы углерода в структурах III и III обозначены арабскими цифрами

«На спектре ЯМР ^{13}C отсутствуют сигналы с δ 17,8 м.д. и 19,2 м.д., соответствующие первому метильному атому углерода в начальных 1,4-транс- и 1,2-звеньях, которые могут образоваться в результате реакции инициирования полимеризации бутадиена протонами. Такие сигналы метильных атомов углерода в начальных звеньях полимерной цепи являлись доминирующими для полибутадиена, синтезированного на каталитической системе $\text{TiCl}_4\text{-CF}_3\text{COOH}$ » [14].

«Установлено, что на спектрах ЯМР ^{13}C присутствуют сигналы хлорсодержащих звеньев полибутадиена двух типов: 1,4-транс-хлор (TI) и 1,2-хлор (TII). Сигналы представлены на рисунке 10» [13].

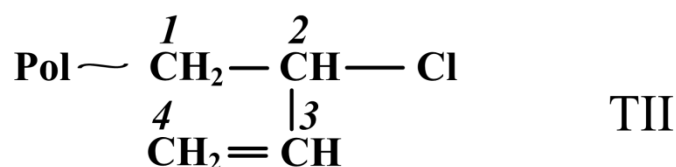
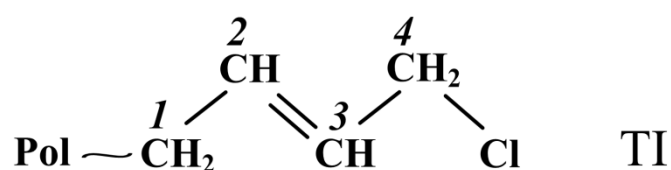


Рисунок 10 – Строение концевых хлорсодержащих звеньев со структурами TI и TII. По данным работы [13]

Хотелось бы отметить, что аналогичные сигналы атомов углерода были идентифицированы как концевые звенья полибутадиена, синтезированного на каталитической системе $\text{TiCl}_4\text{--CF}_3\text{COOH}$ в работе [13].

Таким образом, в работах [12], [13], [27] впервые было подробно изучено строение полимерной цепи «катионного» полибутадиена, синтезированного на иницирующей системе $\text{TiCl}_4\text{--трет-бутилхлорид}$, включая структуру начальных и концевых звеньев макромолекул.

Как видно из данных рисунков 2 и 3, существенным недостатком иницирующей системы $\text{TiCl}_4\text{--ТБХ}$ является низкая скорость полимеризации бутадиена при технологически удобной температуре плюс 20°C . Кроме того, для получения высоких выходов полибутадиена на «титановой» иницирующей системе использовалась высокая концентрация кислот Льюиса в системе ($[\text{TiCl}_4]=1,5\cdot 10^{-2}$ моль/л, рисунок 3). Это также затрудняет реализацию известного процесса полимеризации в промышленности, так как потребуется эффективная водная отмывка раствора полимера от остатков катализатора. Таким образом, актуальной задачей является поиск новых эффективных иницирующих систем катионной полимеризации бутадиена, которые обеспечивают высокую скорость процесса и выход полимера при технологически удобных температурах.

2 Экспериментальная часть

2.1 Характеристика исходных веществ

Чтобы обеспечить успешный процесс катионной полимеризации, необходимо уделить внимание чувствительности процесса к микропримесям. Микропримеси могут находиться в мономере, растворителе, а также в кислороде и воде. Чтобы избежать нежелательного влияния этих элементов, следует использовать высокочистые реагенты и тщательно просушенные компоненты, используемые в работе. Для обеспечения оптимальных условий реакции все операции проводят в токе инертного газа – аргона, предварительно подвергнутого очистке.

Мономером являлся бутадиен ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) производства ООО «Тольяттикаучук» (г. Тольятти) следующего состава (мас.%): бутадиен – 99,45, цис-2-бутен – 0,23%, транс-2-бутен – 0,20%, изобутилен – 0,06%, 1-бутен – 0,06%. Бутадиен очищали от микропримесей воды и стабилизатора путем пропускания через колонну, заполненную термоактивированными цеолитами марки NaA. Очищенный бутадиен собирали в охлажденную ловушку и смешивали с расчетным количеством растворителя.

Растворитель – хлористый метилен (CH_2Cl_2) марки «puriss. p.a» (Fluka) с содержанием основного вещества более 99,9 мас.%. Перед экспериментами перегоняли над CaH_2 в токе аргона.

Компоненты иницирующей системы:

– этилалюминийсесквихлорид ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$) получали смешением эквимольных количеств растворов $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (фирма Aldrich 99,5%) и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ (фирма Aldrich 99,0%);

– 2-хлор-2-метилбутан (ХМБ, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$, фирма Aldrich, >99,0 мас.%), перед экспериментами перегоняли над CaH_2 в токе аргона.

Дезактиватор: циклогексанол ($C_6H_{12}O$) марки «puriss. p.a» (Fluka) с содержанием основного вещества более 99,6 мас.%, использовался 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), который использовали без дополнительной очистки;

– хлороформ ($CHCl_3$) – марки «х.ч.» с содержанием основного вещества более 99,0 мас.% без дополнительной очистки. Содержание этанола (стабилизатор) до 0,1%.

Для стабилизации полимеров бутадиена использовали антиоксидант Ирганокс 1010 («BayerAG») с содержанием основного вещества более 99,9 мас.% без дополнительной очистки.

Для приготовления пленок покрытий из синтезированных полимеров бутадиена использовали м-ксилол ($C_6H_4(CH_3)_2$, «Aldrich», 99,5 мас.%) и сиккатив ЖК-1 (98,0 мас.%), которые использовали без дополнительной очистки.

2.1.1 Проведение процесса катионной полимеризации

Катионную полимеризацию бутадиена проводили в атмосфере аргона в предварительно прогретых в вакууме стеклянных баллонах объемом 12-20 мл, снабженных магнитной мешалкой и резиновой пробкой, зафиксированной металлическим зажимом. Предварительно в отдельном баллоне готовили раствор бутадиена в заданном растворителе. Концентрацию мономера в растворе рассчитывали по весу компонентов. Введение раствора бутадиена в баллон полимеризации проводили охлажденным герметичным шприцом, предварительно продутым аргоном. Затем в баллон полимеризации вводили заданное количество инициатора полимеризации – 2-хлор-2-метилбутана. После термостатирования реакционной массы в баллоне полимеризации при заданной температуре в течение 5 минут в баллон шприцом вводили раствор $AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$ в хлористом

этиле, и этот момент считали началом проведения процесса полимеризации. Процесс полимеризации прекращали добавлением в баллон дезактиватора – циклогексанола. Для стабилизации полимера в реакционную массу вводили раствор стабилизатора Ирганокс 1010 в расчете 0,5 мас.% на полимер. Полимер выделяли выпариванием из баллонов полимеризации растворителя и непрореагировавшего мономера сначала при комнатной температуре и атмосферном давлении, а затем содержимое баллонов сушили под вакуумом при температуре 50°C до постоянного веса. Конверсии мономера определялись гравиметрическим методом.

2.2 Характеристики полибутадиена

2.2.1 Определение нерастворимой фракции в полибутадиене

Содержание нерастворимой фракции (НФ) в синтезированных полимерах бутадиена определяли экстракцией толуолом в аппарате Сокслета. Процесс вели 24 часа. Синтезированные полимеры бутадиена переносили в предварительно взвешенные бумажные мешочки, после чего загружали в аппарат Сокслета. Процентное содержание нерастворимой фракции (НФ) определяли гравиметрическим методом. Расчет вели по формуле (1):

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

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

m_1 – масса полимера до экстракции, г;

m_2 – масса полимера после экстракции, г.

В ходе экстракции растворимая фракция полибутадиена растворялась в толуоле, а нерастворимую фракцию, оставшуюся в мешочке, сушили под вакуумом при плюс 50°C до постоянного веса.

2.2.2 Определение молекулярных характеристик полимеров

Молекулярные характеристики полибутадиена (M_n и M_w –

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

2.3.3 Определение ненасыщенности и содержания структурных звеньев в полибутадиене

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

«Расчет ненасыщенности полимера проводили по интенсивности сигналов на ^{13}C ЯМР-спектре полибутадиена. Расчет содержания 1,4-транс- и 1,2-звеньев в основной полимерной цепи полибутадиена проводили по интенсивности сигналов в олефиновой области ^{13}C ЯМР-спектра» [26].

«Расчет положения сигналов атомов углерода на ^{13}C ЯМР-спектре проводили методом аддитивных инкрементов замещения» [14].

2.3.4 Определение времени высыхания пленок полимеров на основе синтезированного полибутадиена

Для определения пленкообразующих свойств синтезированных полимеров бутадиена использовался ГОСТ 19007-73. Для испытания готовили композицию, содержащую 56 мас.% полибутадиена, 39 мас.% м-ксилола и 5 мас.% сиккатива ЖК-1. Композицию тонким слоем наносили на обезжиренное стекло и сушили на воздухе при комнатной температуре.

3 Результаты и их обсуждение

3.1 Катионная полимеризация бутадиена под действием этилалюминийсесквихлорида без добавок инициатора в систему

Установлено, что катионная полимеризация бутадиена под действием этилалюминийсесквихлорида (ЭАСХ, $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$) в среде хлористого метилена протекает с невысокой скоростью. Выход полибутадиена за 5 часов процесса полимеризации составляет 52,6 мас.%. Результаты катионной полимеризации без добавок инициатора представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты катионной полимеризации бутадиена под действием $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ в зависимости от исходной концентрации мономера и времени полимеризации. Условия полимеризации: $[\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 20°C , CH_2Cl_2

[C ₄ H ₆], моль/л	Время, мин	Выход полимера, мас.%	Содержание НФ, мас.%	Молекулярные характеристики		
				M _n ·10 ⁻³ , г/моль	M _w ·10 ⁻³ , г/моль	M _w /M _n
2.0	5.0	10.6	0	5.5	9.9	1.8
	30.0	22.5	0	10.6	24.8	2.3
	120.0	31.8	0	14.8	56.1	3.8
	240.0	45.4	0	18.2	164.9	9.1
	300.0	52.6	48.5	–	–	–
4.0	0.5	4.2	0	–	–	–
	2.0	9.8	0	17.1	285.5	16.7
	5.0	13.1	0	22.6	446.1	19.7
	15.0	23.6	31.2	–	–	–
	30.0	34.2	56.7	–	–	–

В данном случае инициаторами процесса полимеризации бутадиена являются, по-видимому, микропримеси воды и других кислородсодержащих соединений, которые невозможно исключить из исходных реагентов с применением используемых в работе методов очистки.

Как видно из данных таблицы 10, с ростом выхода полимера наблюдается значительное увеличение значений средних молекулярных масс

и полидисперсности образующегося полимера. Так, при исходной концентрации мономера 2,0 моль/л при повышении выхода полибутадиена с 10,6 до 45,4 мас.%. значения среднечисленных молекулярных масс (M_n) полимера возрастают с $5,5 \cdot 10^3$ до $18,2 \cdot 10^3$ г/моль. Одновременно, значения среднемассовых молекулярных масс (M_w) увеличиваются более интенсивно – с $9,9 \cdot 10^3$ до $164,9 \cdot 10^3$ г/моль, а значения полидисперсности (M_w/M_n) полибутадиена возрастают с 1,8 до 9,1. При достижении выхода полимера 52,6 мас.% в составе полибутадиена наблюдается образование нерастворимой фракции (таблица 10).

В случае увеличения исходной концентрации бутадиена в реакционной массе до 4,0 моль/л образование нерастворимой фракции наблюдается при более низком уровне выхода полимера – 23,6 мас.%. При дальнейшем росте выхода полимера содержание нерастворимой фракции в полибутадиене увеличивается с 31,2 до 56,7 мас.% (таблица 10).

Как показано в ряде публикаций [14], [15], [29], [30], присутствие нерастворимой фракции в составе полидиенов, синтезированных методом катионной полимеризации, значительно ухудшает потребительские свойства полимеров. Для подавления наблюдаемого процесса гелеобразования в ходе катионной полимеризации бутадиена целесообразно в состав исходной реакционной массы ввести агент передачи растущей цепи – 2-хлор-2-метилбутан.

3.2 Катионная полимеризация бутадиена под действием иницирующей системы $AlEt_{1,5}Cl_{1,5}$ –2-хлор-2-метилбутан

Введение в исходную реакционную массу третичного алкилгалогенида – 2-хлор-2-метилбутана (ХМБ) позволяет увеличить скорость полимеризации бутадиена и выход полибутадиена (рисунок 11, таблицы 10 и 11). Так, выход полибутадиена за 30 минут процесса полимеризации при отсутствии ХМБ в реакционной массе составляет 34.2 мас.%, при мольном соотношении ХМБ к $AlEt_{1,5}Cl_{1,5}$, равном 50 к 1, увеличивается до 80.2 мас.% и при соотношении

ХМБ к $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ равном 150 к 1 достигает 98.5 мас.%, что можно наблюдать на рисунке 11 и таблице 11.

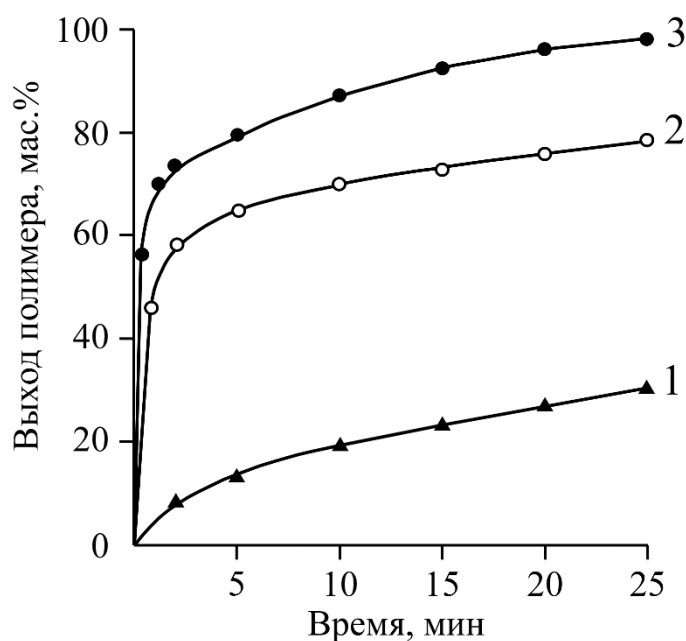


Рисунок 11 – Зависимость выхода полибутиадена от времени полимеризации при мольном соотношении ХМБ к $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$, равном 0 (1), 50 (2) и 150 (3).
Условия полимеризации: $[\text{C}_4\text{H}_6] = 4.0$ моль/л, $[\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 20°C , CH_2Cl_2

Оптимальное мольное соотношение ХМБ к $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ в системе составляет 150 к 1. Как видно из таблицы 11 и рисунка 11, при данном соотношении компонентов в иницирующей системе наблюдаются наиболее высокие скорости полимеризации бутадиена и выход полимера.

«Как видно из данных рисунка 11, процесс катионной полимеризации бутадиена протекает без индукционного периода и характеризуется выраженным нестационарным характером. Как видно из полулогарифмической анаморфозы кинетической кривой первый порядок реакции полимеризации по мономеру не наблюдается ни на одном участке кинетической кривой процесса» [6], изображенной на рисунке 12.

Таблица 11 – Результаты катионной полимеризации бутадиена под действием иницирующей системы $AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$ – ХМБ при температуре 20°C.

Условия полимеризации: $[AlEt_{1.5}Cl_{1.5}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[C_4H_6] = 4.0$ моль/л, CH_2Cl_2

ХМБ $AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$ моль/моль	Время, мин	Выход полимера, мас. %	Содержание НФ*, мас. %	Молекулярные характеристики			Нс, мол. %
				$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n	
20	0.5	46.0	0	2.9	12.7	4.4	–
	1.0	49.9	0	3.4	20.0	5.9	–
	5.0	53.9	0	4.2	61.8	14.7	–
	15.0	60.6	0	5.0	190.5	38.1	–
	30.0	67.6	50.8	–	–	–	–
	60.0	72.3	65.2	–	–	–	–
100	0.5	57.3	0	1.8	4.5	2.5	64
	1.0	70.1	0	1.8	4.6	2.6	62
	5.0	78.1	0	2.2	6.0	2.7	57
	15.0	92.8	0	2.4	7.3	3.0	56
	30.0	97.4	0	2.7	9.8	3.6	54
	60.0	98.6	0	2.9	13.8	4.8	49
200	0.5	54.4	0	1.5	3.3	2.2	65
	1.0	66.0	0	1.5	3.4	2.3	63
	5.0	75.9	0	1.6	3.6	2.3	58
	30.0	95.1	0	1.9	5.2	2.7	54
	60.0	97.7	0	2.2	8.0	3.6	50

*Обозначение: НФ – нерастворимая фракция, Нс – ненасыщенность полибутадиена

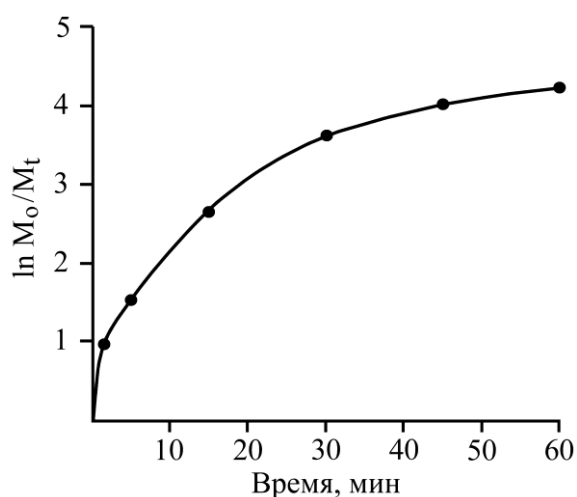


Рисунок 12 – Полулогарифмическая анаморфоза зависимости конверсии бутадиена от продолжительности процесса полимеризации. Условия полимеризации: ХМБ/ $AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$ = 100, остальное в табл.11

Как видно из данных таблицы 11, мольное соотношение ХМБ к $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ в значительной степени определяет молекулярные характеристики образующегося полибутадиена. Так, увеличение мольного соотношения ХМБ к $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ до 100 к 1 и выше, обеспечивает получение полностью растворимых полимеров бутадиена во всем исследованном интервале выходов полимера. При более низком содержании ХМБ в исходной реакционной массе в составе синтезированного полимера наблюдается формирование нерастворимой фракции (таблицы 10 и 11).

Независимо от соотношения ХМБ к $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ при увеличении продолжительности процесса полимеризации возрастают значения средних молекулярных масс полибутадиена. Так, при мольном соотношении ХМБ к $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$, равном 100 к 1, с ростом времени процесса с 30 секунд до 60 минут значения M_n полибутадиенов увеличиваются с $1.8 \cdot 10^3$ до $2.9 \cdot 10^3$ г/моль, а значения M_w полимеров возрастают с $4.5 \cdot 10^3$ до $13.8 \cdot 10^3$ г/моль.

На рисунке 13 представлены хроматограммы полимеров бутадиена, синтезированных при различной продолжительности процесса полимеризации.

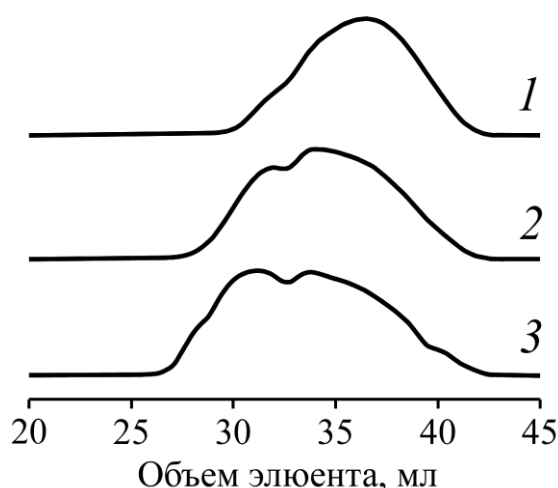


Рисунок 13 – Хроматограммы полимеров бутадиена, синтезированных при продолжительности процесса полимеризации 30 секунд (1), 30 минут (2) и 60 минут (3). Условия полимеризации: мольное соотношение ХМБ к $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ равно 100 к 1, $[\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 20°C , CH_2Cl_2

Как видно из данных рисунка 13, с увеличением времени полимеризации увеличивается доля высокомолекулярной фракции в составе полимера. Это и объясняет более значительное возрастание значений среднемассовой молекулярной массы и полидисперсности образующегося полибутадиена, по сравнению с ростом значений M_n полимера (таблица 11).

С другой стороны, с ростом мольного соотношения ХМБ к $AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$ наблюдается отчетливая тенденция к снижению значений средних молекулярных масс и полидисперсности образующегося полимера. Так, значения M_w и M_n полибутадиена, синтезированного за 5 минут процесса полимеризации при отсутствии ХМБ в системе, составляют соответственно $446,1 \cdot 10^3$ и $22,6 \cdot 10^3$ г/моль (таблица 10). При мольном соотношении ХМБ к $AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$, равном 20 к 1, значения молекулярных характеристик полимера, синтезированного за 5 минут процесса, уменьшилось соответственно до $4,2 \cdot 10^3$ (M_n) и $61,8 \cdot 10^3$ (M_w) г/моль (таблица 11). В случае мольного соотношения ХМБ к $AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$, равного 200 к 1, значение M_n полибутадиена, полученного за 5 минут процесса, составляет $1,6 \cdot 10^3$ г/моль и $M_w - 3,6 \cdot 10^3$ г/моль (таблица 11). Наблюдаемое снижение значений средних молекулярных масс полибутадиена при увеличении содержания ХМБ в системе свидетельствует о возможном участии данного третичного алкилгалогенида в реакции передачи растущей цепи [13], [29].

Ненасыщенность синтезированного полибутадиена с увеличением выхода полимера уменьшается (таблица 11). Так, при мольном соотношении ХМБ к $AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$, равном 100 к 1, при увеличении времени полимеризации от 0,5 до 60 минут значение ненасыщенного полибутадиена уменьшается с 64 до 49 мол.%. Из литературных данных [12],[13],[15],[29],[30] известно, что уменьшение ненасыщенности полимеров в ходе катионной полимеризации сопряженных диенов при одновременном значительном возрастании значений среднемассовой молекулярной массы свидетельствует о протекании реакции передачи растущей цепи на двойную связь полидиена с образованием разветвленных макромолекул.

Известно, что уменьшение температуры полимеризации в ряде случаев позволяет значительно увеличить скорость катионной полимеризации. Например, в случае катионной полимеризации изобутилена уменьшение температуры процесса с 20°C до минус 78°C приводит к увеличению скорости процесса более чем на порядок [25]. В этой связи были исследованы закономерности изучаемого процесса полимеризации бутадиена под действием иницирующей системы $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ – ХМБ при температуре минус 78°C. Результаты полимеризации представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Результаты катионной полимеризации бутадиена под действием иницирующей системы $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ –ХМБ при температуре процесса минус 78°C. Условия полимеризации: $[\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{C}_4\text{H}_6]=4.0$ моль/л, CH_2Cl_2

$\frac{\text{ХМБ}}{\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}}$ моль/моль	Время, мин	Выход полимера, мас. %	Содержание НФ, мас. %	Молекулярные характеристики			Н _с , мол. %
				$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n	
20	1.0	15.7	0	4.5	28.0	6.2	–
	2.0	26.1	0	5.1	43.2	8.5	–
	5.0	37.7	0	6.4	546.9	85.5	–
	10.0	42.5	62.5	–	–	–	–
	30.0	48.8	81.1	–	–	–	–
100	0.5	20.7	0	2.7	8.8	3.3	73
	1.0	33.0	0	3.5	21.4	6.1	68
	2.0	41.2	0	4.6	33.8	7.3	64
	5.0	47.6	0	5.5	128.1	23.2	56
	10.0	54.7	35.1	–	–	–	–
	30.0	61.9	75.7	–	–	–	–

Как видно из таблиц 11 и 12 при снижении температуры полимеризации с плюс 20°C до минус 78°C выход полимера за одинаковое время процесса уменьшается. Кроме того, увеличивается вероятность формирования в составе полибутадиена нерастворимой фракции. Так, при температуре процесса 20°C и мольном соотношении ХМБ к $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$, равном 100 к 1, в образующемся полибутадиене нерастворимая фракция

отсутствует даже при выходе полимера 98,6 мас.% (таблица 11), в то время как при температуре полимеризации минус 78°С нерастворимая фракция в полимере образуется при выходе полимера на уровне 55 мас.% (таблица 12).

Таким образом, проведение процесса полимеризации при технологически удобной температуре (20°С) более предпочтительно для эффективного получения полностью растворимого полибутадиена, при этом в изучаемом процессе используется в 3 раза более низкая концентрация кислоты Льюиса ($[AlEt_{1.5}Cl_{1.5}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), по сравнению с известным процессом катионной полимеризации бутадиена в присутствии иницирующей системы $TiCl_4$ –трет-бутилхлорид [13].

3.3 Строение полимерной цепи полибутадиена, синтезированного под действием иницирующей системы $AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$ – ХМБ

Строение макромолекул полибутадиена, полученного в изучаемом процессе катионной полимеризации бутадиена в присутствии иницирующей системы $AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$ –ХМБ изучали методом ЯМР ^{13}C спектроскопии высокого разрешения. На рисунке 14 представлены алифатическая и олефиновая части ЯМР ^{13}C спектра полибутадиена.

Как видно из данных рисунка 14, ненасыщенная часть полимерной цепи полибутадиена состоит из 1,4-транс- и 1,2-звеньев при их различном сочетании (структуры I–IV, см. здесь и далее раздел 1.2.3 литературного обзора). Также на рисунке 14 обозначены сигналы атомов углерода в начальных и конечных звеньях полибутадиена.

Наиболее интенсивными сигналами атомов углерода основной полимерной цепи являются сигналы с химическими сдвигами (δ) 32,6 и 129,8 м.д., принадлежащие метиленовым и метиновым атомам углерода 1,4-транс-звена, расположенного в триаде 1,4-транс-звеньев (структура I). Более слабые по интенсивности спектральные сигналы с δ 38,0, 128,2, 131,1 и 32,6 м.д. соответствуют атомам углерода 1,4-транс-звена, связанного с метиновым

атомом углерода 1,2-звена и 1,4-транс-звеном (структура II).

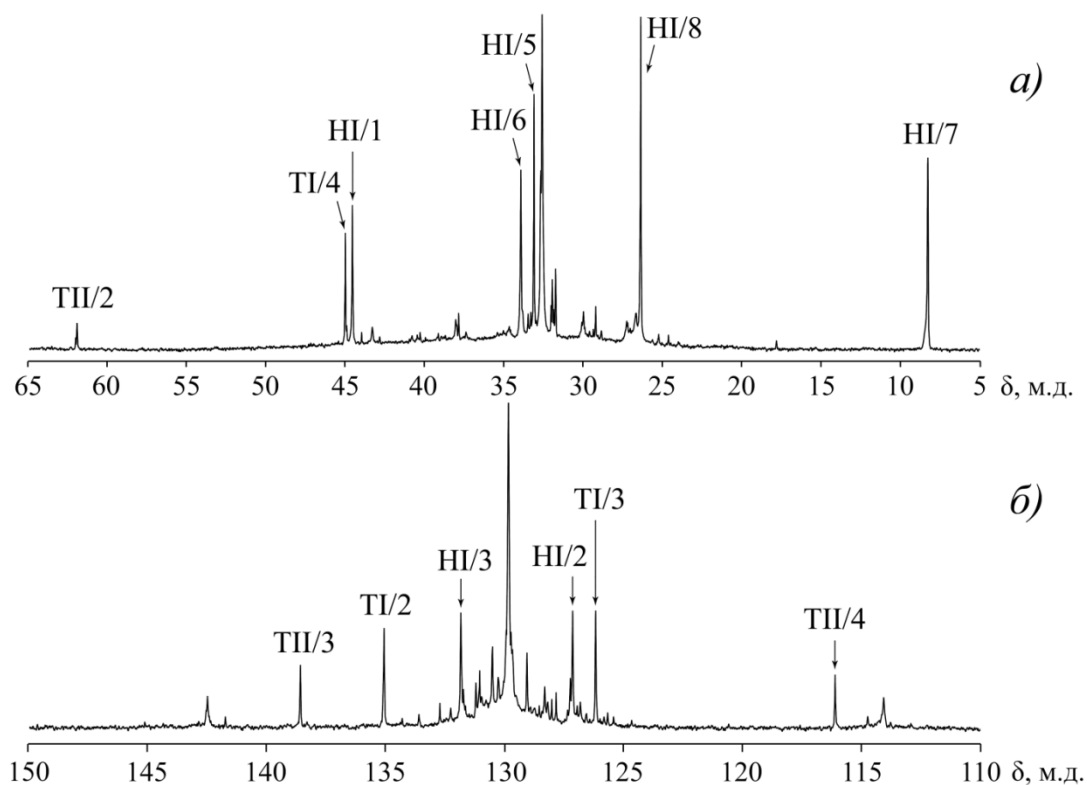


Рисунок 14 – Алифатическая (а) и олефиновая (б) области ЯМР ^{13}C спектра полибутадиена, полученного на иницирующей системе $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ –ХМБ.

Условия синтеза полимера: $\text{ХМБ}/\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}=100$, $[\text{C}_4\text{H}_6]=4.0$ моль/л, температура -78°C , время 5 мин, выход полимера 47.6 мас.%.

Спектральные сигналы с δ 30,0, 130,3, 129,6 и 32,6 м.д. соответствуют атомам углерода 1,4-транс-звена, связанного с метиленовым атомом углерода 1,2-звена и 1,4-транс-звеном (структура III). Кроме того, в ЯМР ^{13}C спектре полибутадиена обнаружены сигналы атомов углерода 1,2-звена, расположенного между 1,4-транс-звеньев (структура IV). Атомам углерода 1,2-звена этой структуры принадлежат сигналы 33,8, 43,3, 142,5 и 114,1 м.д. (рисунок 14). Расчет содержания структурных звеньев в основной полимерной цепи полибутадиена, проведенный по методике работы [13], дает следующие результаты: содержание 1,4-транс-звеньев – 81 мол.%, содержание 1,2-звеньев – 19 мол.%. Таким образом, строение ненасыщенной части полимерной цепи полибутадиена практически не отличается от

структуры полибутадиенов, синтезированных на других катионных иницирующей системах, например, $TiCl_4$ -трет-бутилхлорид [13] или $AlEt_2Cl$ – изопропилхлорид [30].

На следующем этапе работы по данным ЯМР ^{13}C спектра было идентифицировано строение начальных и концевых звеньев полимерной цепи полибутадиена, синтезированного на иницирующей системе $AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$ -ХМБ. Учитывая литературные данные, представленные в работах [13], [29], [30] можно было предположить, что иницирование полимеризации бутадиена осуществляется диметилпропановым катионом, образующимся из 2-хлор-2-метилбутана при его взаимодействии с $AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$. В этом случае начальное звено полимерной цепи полибутадиена будет иметь структуру, представленную на рисунке 15:

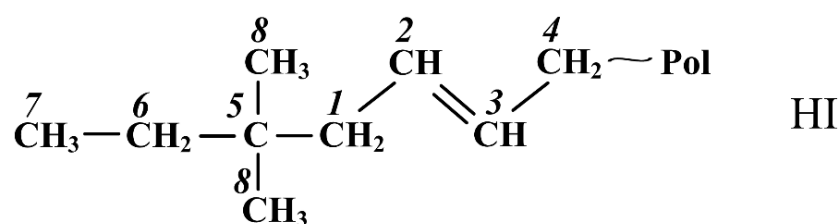


Рисунок 15 – Предполагаемое строение начального 1,4-транс-звена полибутадиена со структурой HI. Атомы углерода в структуре обозначены арабскими цифрами

Так как в литературе отсутствует информация о положении сигналов атомов углерода диметилпропанового фрагмента инициатора (2-хлор-2-метилбутана), связанного с 1,4-транс-звеном полибутадиена, был проведен расчет химических сдвигов атомов углерода структуры HI с использованием метода аддитивных инкрементов замещения [15]. Результаты расчета представлены в таблице 13. На ЯМР ^{13}C спектре полибутадиена (рисунок 14) присутствуют интенсивные сигналы с δ 8,3, 26,4, 33,1, 33,9, 44,5, 127,1 и 131,8 м.д. При сравнении расчетных и экспериментально найденных значений химических сдвигов сигналов атомов углерода в структуре начального звена HI можно сделать вывод об их хорошем совпадении.

Таблица 13 – Расчетные и экспериментально найденные значения химических сдвигов спектральных сигналов атомов углерода в начальном звене со структурой HI в полибутадиене, полученном на иницирующей системе $AlEt_{1,5}Cl_{1,5}$ -ХМБ

Номера атомов в структуре	Тип атомов углерода	Обозначения сигналов на рис.14	Химические сдвиги, м.д.	
			Расчет	Эксперимент
1	CH ₂	HI/1	45.3	44.5
2	CH	HI/2	126.7	127.1
3	CH	HI/3	130.9	131.8
4	CH ₂	–	–	–
5	C	HI/5	33.4	33.1
6	CH ₂	HI/6	34.1	33.9
7	CH ₃	HI/7	8.2	8.3
8	CH ₃	HI/8	27.8	26.4

Таким образом впервые с использованием метода ЯМР ¹³C спектроскопии было идентифицировано строение начального звена в макромолекулах полибутадиена, синтезированного на иницирующей системе $AlEt_{1,5}Cl_{1,5}$ -ХМБ.

Кроме того, в ЯМР ¹³C спектре полибутадиена идентифицированы сигналы двух типов концевых хлорсодержащих звеньев со структурой TI и TII. На спектре полибутадиена (рисунок 14) присутствуют отчетливые сигналы с δ 45,0, 126,1, 135,1 м.д., соответствующие атомам углерода TI/4, TI/3 и TI/2 концевой 1,4-транс- хлорсодержащего звена и сигналы с δ 61.7, 138,5 и 116,1 м.д., соответствующие атомам углерода TII/2, TII/3 и TII/4 концевой 1,2-звена. Присутствие сигналов атомов углерода концевых хлорсодержащих звеньев в макромолекулах полибутадиена подтверждает ранее выдвинутое предположение о протекании реакции передачи растущей цепи на 2-хлор-2-метилбутан в ходе изучаемого процесса катионной полимеризации бутадиена. Таким образом, установлено, что ненасыщенная часть полимерной цепи синтезированного полибутадиена состоит из 1,4-транс- и 1,2-звеньев, начальные звенья цепи представляют собой диметилпропановый фрагмент инициатора полимеризации, связанный с 1,4-

транс-звеном полибутадиена, а концевыми звеньями макромолекул являются хлорсодержащие звенья с 1,4-транс- или 1,2-структурой.

3.4 Пленкообразующие характеристики синтезированного полибутадиена

Синтезированные в настоящей работе низкомолекулярные полимеры бутадиена представляют собой вязкие жидкости светло-желтого цвета. Удельный вес полибутадиена составляет 0,92 г/см³.

Значительное количество производимых в промышленности низкомолекулярных полимеров сопряженных диенов, получаемых методами радикальной и анионной полимеризации, находят применение в лакокрасочной промышленности [6], [7]. Поэтому были изучены пленкообразующие свойства полученных низкомолекулярных «катионных» полибутадиенов, молекулярные характеристики и время высыхания которых представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Молекулярные характеристики и время высыхания низкомолекулярных полимеров бутадиена, синтезированных на различных иницирующих системах

Иницирующая система	H _c , мол.%	Молекулярные характеристики			Микроструктура, мол.%		Время ¹ высыхания, час
		M _n ·10 ⁻³ , г/моль	M _w ·10 ⁻³ , г/моль	M _w /M _n	1,4-транс-	1,2-	
AlEt _{1.5} Cl _{1.5} /ХМБ	49	2.9	13.8	4.8	81	19	24
TiCl ₄ /ТБХ	75	2.4	11.0	4.6	81	19	60

Примечание - ¹ Время высыхания до степени 3 при 20°С композиции состоящей из 62 мас.% полибутадиена, 5 мас.% сиккатива ЖК-1 и 33 мас.% растворителя (уайт-спирита).

Как видно из данных таблицы 14, время высыхания покрытий на основе полибутадиена, синтезированного под действием иницирующей системы AlEt_{1.5}Cl_{1.5}/ХМБ, составляет 24 часа. Это соответствует требованиям к большинству лакокрасочных материалов «холодной» сушки при

температуре 20°C. Для сравнения в таблице 14 приведены пленкообразующие свойства низкомолекулярного полимера бутадиена, полученного на иницирующей системе $TiCl_4$ –трет-бутилхлорид. Время высыхания данного полибутадиена составляет 60 часов. Как видно из данных таблицы 14 значения средних молекулярных масс и содержание структурных звеньев для полибутадиенов, синтезированных на различных иницирующих системах, находятся приблизительно на одном уровне. Существенно различаются только значения ненасыщенности полибутадиенов.

«Известно, что процесс пленкообразования представляет собой переход низкомолекулярного полимера в тонких пленках из жидкого в твердое стеклообразное состояние» [7]. Данный процесс протекает в результате окисления пленок покрытий на воздухе с формированием сшитого сетчатого полимера. Логично предположить, что высокая скорость высыхания полибутадиена, полученного на иницирующей системе $AlEt_{1.5}Cl_{1.5}/ХМБ$, объясняется более высоким содержанием в его составе разветвленных и частично сшитых макромолекул. Об этом свидетельствует 49 мол.% остаточная ненасыщенность данного образца полибутадиена, что значительно ниже, чем ненасыщенность «титанового» полибутадиена (75 мол.%).

Таким образом, полученные в настоящей работе низкомолекулярные полибутадиены являются перспективными полимерами для практического применения в лакокрасочной промышленности.

Заключение

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы были сделаны следующие выводы:

– разработан новый высокоэффективный способ получения полностью растворимых низкомолекулярных полимеров бутадиена с использованием реакции катионной полимеризации бутадиена под действием иницилирующей системы на основе этилалюминийсексхлорида;

– разработаны эффективные методы подавления побочной реакции гелеобразования в ходе полимеризации и регулирования молекулярных характеристик и ненасыщенности полимеров бутадиена путем изменения соотношения ХМБ к ЭАСХ;

– установлено, что полимерная цепь «катионного» полибутадиена на 80 мол. % состоит из 1,4-транс-звеньев и на 20 мол. % из 1,2-звеньев, начальные звенья полимерной цепи представляют собой диметилпропановый фрагмент инициатора (ХМБ), связанный с 1,4-транс-звеном полибутадиена;

– синтезированные низкомолекулярные полимеры бутадиена характеризуются высокой пленкообразующей способностью и являются перспективными компонентами лакокрасочных материалов.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Агаянц, И.М. Пять столетий каучука и резины / И.М. Агаянц. – М.: Модерн-А, 2002. – 432 с.
2. Давлетбаева, И. М. Химия и технология синтетического каучука: практикум: учебное пособие / И. М. Давлетбаева, Е. И. Григорьев. — Казань: КНИТУ, 2020, 112 с.
3. Зелинский Н. Д. Некоторые наблюдения о полимеризации бутадиена, изопрена, диметилбутадиена и циклогексадиена / Н. Д. Зелинский, Я. И. Денисенко, М. С. Эвентова, С. И. Хромов// Синтетический каучук. – 1933. – №.4. – С. 11–14.
4. Каучук и резина. Наука и технология. Монография. Пер. с англ.: Научное издание/ Дж. Марк, Б. Эрман, Ф. Эйрич (ред.) – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. – 768 с.
5. Коровин Н.В. Общая химия. Учеб. для техн. напр. и спец. вузов. 2-е изд., Москва. «Высшая школа» 2000, с.167-174.
6. Лившиц Р.М., Добровинский Л.А. Заменители растительных масел в лакокрасочной промышленности. М.: Химия, 1987, с. 160.
7. Могилевич М.М., Туров Б.С., Морозов Ю.Л., Уставщиков Б.Ф. – М.: Химия, 1983, с. 200.
8. Монаков, Ю.Б. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов / Ю.Б. Монаков, Г.А. Толстиков. – М.: Наука, 1990. – 211 с.
9. О. Б. Брагинский; Рос. акад. наук. Центр. экон.-мат. ин-т. - Москва : Наука, 2003. – 555 с.
10. Платэ, Н.А. Основы химии и технологии мономеров / Н.А. Платэ, Е.В. Сливинский. – М.: Наука: 2002. – 696 с.
11. Розенцвет В. А. Идентификация строения терминальных звеньев полибутадиена методом ЯМР спектроскопии с использованием T₂-фильтра / В. А. Розенцвет, Н. А. Саблина, Д. М. Ульянова и др. // Доклады Российской

академии наук. Химия, науки о материалах. – 2020. – Т. 491. – №. 1. – С. 55-58.

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

13. Розенцвет В.А. Катионная полимеризация сопряженных диенов / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, Ю.Б. Монаков; Ин-т экологии Волжского бассейна РАН. – м.: Наука, 2011. – 238с.

14. Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Саблина Н.А., Ульянова Д.М., Стыценков А.А. Синтез новых алифатических углеводородных смол на основе изопрена. Нефтехимия, 2019, том 59, №5, с.552-559.

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

16. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – Т. 1. – 612 с

17. Якиманский А. В. Квантово-химическая оценка относительной роли конкурирующих реакций при катионной полимеризации бутадиена / А. В. Якиманский, Б. Л. Ерусалимский// Высокомолекулярные соединения. – 1993. – Т. 35. – №.9. – С. 1414 – 1416.

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

19. Gaylord N. G. Cyclopolymerization of conjugated dienes //Pure and Applied Chemistry. – 1970. – Т. 23. – №. 2-3. – С. 305-326.

20. Gaylord N. G., Kössler I., Štolka M. Cyclo-and Cyclized Diene Polymers. XVIII. Microstructure and Mechanism of Cyclopolymerization of Isoprene and Butadiene with $C_2H_5AlCl_2 + TiCl_4$ Catalyst // Journal of Macromolecular Science—Chemistry. – 1968. – Т. 2. – №. 2. – С. 421-446.

21. Gaylord N. G., Kössler I., Štolka M. Cyclo-and Cyclized Diene Polymers. XIX. Polymerization of Butadiene with the $C_2H_5AlCl_2 + TiCl_4$ Catalyst // *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*. – 1968. – T. 2. – №. 6. – C. 1105-1119.
22. Kerns M. Butadiene polymers / M. Kerns, S. Henning, M. Rachita // *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. – 2002, 24-28c
23. Marvel C.S. Cationic Polymerization of Butadiene and Copolymerization of Butadiene and Styrene / C.S. Marvel, R. Gilkey, C.R. Morgan // *J. Polym. Sci.* – 1951. – V. 6. – №. 4. – P. 483–502.
24. Puskas J. E. Carbocationic polymerization / Puskas J. E., Kaszas G. // *Encyclopedia of polymer science and technology*. – 2002. – P. 1-43.
25. Richardson W. S. The microstructure of diene polymers. III. Polyisoprenes and polybutadienes prepared with cationic catalysts // *Journal of Polymer Science*. – 1954. – V. 13. – №. 70. – P. 325-328.
26. Rozentsvet V. A. Structural characterization of polybutadiene synthesized via cationic mechanism / V. A. Rozentsvet, O. A. Stotskaya, V. P. Ivanova et al. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2018. – V. 56. – №. 4. – P. 387-398.
27. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G. // Molecular parameters of cationic polypiperylene *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.* 1992. N. 51. P. 183-193.
28. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Sablina N.A., Stotskaya O.A., Peruch F., Kostjuk S.V. New insight into the polymerization mechanism of 1,3-dienes cationic polymerization. IV. Mechanism of unsaturation loss in the polymerization of isoprene. *Polymer Chemistry*, 2017, v. 8, 926-935.
29. Rozentsvet V.A., Ulyanova D.M., Sablina N.A., Kostjuk S.V., Tolstoy P.M., Novakov I.A. Cationic polymerization of butadiene using alkyl aluminum compounds as co-initiators: an efficient approach toward solid polybutadienes. *Polymer Chemistry*, 2022, v.13, 1596-1607.