

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.04.01 «Химическая технология»

(код и наименование направления подготовки)

«Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза»

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему Разработка нового подхода к получению алифатических углеводородных смол

Студент

О.А. Стоцкая

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

В.А. Розенцвет

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Консультанты

Г.И. Остапенко

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель программы

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

(личная подпись)

« » 20 Г.

Допустить к защите

Заведующий кафедрой

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

(личная подпись)

« » 20 Г.

Тольятти 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	9
ГЛАВА 1. Литературный обзор.....	9
1.1 Общие сведения об алифатических углеводородных смолах.....	9
1.2 Классификация углеводородных смол, полученных из нефтехимического сырья.....	10
1.3 Технология получения алифатических углеводородных смол из пиролизной C ₅ -фракции.....	11
1.3.1 Сырье для получения алифатических углеводородных смол.....	11
1.3.2 Методы получения алифатических углеводородных смол.....	14
1.3.3 Недостатки традиционной технологии получения алифатических углеводородных смол.....	32
1.4 Особенности процесса полимеризации сопряженных диенов под действием различных каталитических систем.....	33
1.4.1 Катионная полимеризация пентадиена-1,3.....	33
1.4.2 Катионная полимеризация бутадиена-1,3.....	43
1.4.3 Катионная полимеризация изопрена.....	44
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	62
2.1 Исходные вещества.....	62
2.2 Процесс полимеризации.....	63
2.2.1 Каталитические системы.....	63
2.2.2 Проведение процесса полимеризации.....	64
2.3 Характеристики полимеров.....	64
2.3.1 Очистка полимеров от остатков катализатора.....	64
2.3.2 Определение молекулярных характеристик полимера.....	65
2.3.3 Нерастворимая фракция в полимере и её содержание.....	66

2.3.4	Определение ненасыщенности и микроструктуры полиизопрена	66
2.3.5	Определение температуры размягчения по методу «кольца и шара»	67
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....		69
3.1	Процесс полимеризации изопрена под действием каталитических систем на основе $AlCl_3$	69
3.2	Процесс полимеризация изопрена под действием каталитических систем на основе $TiCl_4$	71
3.2.1	Закономерности катионной полимеризации изопрена под действием каталитической системы $TiCl_4-CF_3COOH$	71
3.2.2	Закономерности катионной полимеризации изопрена под действием каталитической системы $TiCl_4$ - <i>трет</i> -бутилхлорид	73
3.2.2.1	Закономерности процесса полимеризации изопрена	73
3.2.2.2	Строение полимерной цепи «катионного» полиизопрена.....	80
3.2.2.3	Кинетические закономерности реакции катионной полимеризации изопрена	94
3.2.3	Заключение по исследовательской части работы.....	99
3.3	Разработка технологии производства алифатических углеводородных смол на основе изопрена.....	99
3.3.1	Основные технические решения процесса получения алифатических углеводородных смол на основе изопрена	99
3.3.2	Разработка технологической схемы производства получения алифатических углеводородных смол	100
3.3.2.1	Узел подготовки исходных реагентов	101
3.3.2.2	Узел процесса полимеризации.....	101
3.3.2.3	Узел дезактивации и выделения полимеров	103
3.3.3	Расчет материального баланса производства.....	103
3.3.4	Расчет экономики процесса производства	105
3.4	Практические аспекты эксперимента	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		110
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ		112

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей работе применяют следующие термины с соответствующими определениями:

AlCl_3	хлорид алюминия
$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	эфират трифторида бора
TiCl_4	тетрахлорид титана
ZnCl_2	хлорид цинка
ZnBr_2	бромид цинка
ZnHal_2	галогениды цинка
$\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	трифенилборат (III)
CHCl_2COOH	дихлоруксусная кислота
HCl	хлороводород
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	изопропилбензол хлорид
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$	изопропилбензол формиат
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, ТБХ	трет-бутилхлорид
CCl_3COOH , ТХУК	трихлоруксусная кислота
$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	2-циклогексилиденэтанол
1-(4-МОФЭ)	1-(4-метоксифенил)этанол
ДМАС	диметилаллиловый спирт
3,3-ДМАХ	3,3-диметилаллил галогенид
ТФТ	α, α, α -трифтортолуол
ХКЗ	хлорсодержащие концевые звенья
ТБ	<i>трет</i> -бутил
СКОП	синтетический каучук олигопипериленовый
$[\text{C}_5\text{H}_8]$	исходная концентрация изопрена
Н	ненасыщенность
НФ	нерастворимая фракция
РФ	растворимая фракция
M_n	среднечисленная молекулярная масса

M_w	среднемассовая молекулярная масса
M_w/M_n	полидисперсность
δ	химический сдвиг
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
$(C_2H_5)_2O$	диэтиловый эфир
CF_3COOH	трифторуксусная кислота
C_2H_5OH	этиловый спирт

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Алифатические углеводородные смолы представляют собой аморфные термопластичные полимеры с низкими значениями молекулярной массы и температурой размягчения на уровне 90-120 °С. Данные смолы применяют в промышленности для производства термопластичных красок для разметки дорог, липких лент, клеевых композиций и адгезивов, пластификаторов резиновых смесей и герметиков. В основе производства алифатических углеводородных смол (АУС) лежит реакция катионной полимеризации пиролизной C₅-фракции под действием различных катализаторов. Пиролизная C₅-фракция является побочным продуктом процесса пиролиза углеводородов и представляет собой смесь диеновых, олефиновых и насыщенных углеводородов. Процесс промышленного производства АУС из пиролизной C₅-фракции является технологически сложным и энергоемким, что отражается на их высокой стоимости (250-300 руб/кг). Производство АУС в России отсутствует и значительное количество смол (более 10000 тонн) импортируется из-за рубежа.

Целью работы является разработка нового способа получения алифатических углеводородных смол на основе реакции катионной полимеризации изопрена. Важным преимуществом предлагаемого подхода является доступная сырьевая база исходного мономера – изопрена, который характеризуется стабильными показателями качества. Кроме того, в связи с падением широкого спроса на полиизопреновый каучук в нефтехимической отрасли России в течение последнего десятилетия наблюдается устойчивый избыток мощностей производства изопрена.

Для достижения цели данной работы, необходимо решить следующие задачи:

- 1) подробно исследовать процесс катионной полимеризации изопрена под действием широкого круга иницирующих систем и выбрать оптимальные условия полимеризации, обеспечивающие получение полностью растворимых полимеров изопрена;

- 2) разработать более совершенные методы получения полимеров с необходимым комплексом физико-химических свойств и молекулярных характеристик;
- 3) определить строение макромолекул получаемых полимеров;
- 4) разработать принципиальную технологическую схему производства алифатических углеводородных смол на основе изопрена.

Научная новизна. На основании систематического изучения процесса полимеризации изопрена под действием различных иницирующих систем определена новая более совершенная иницирующая система, состоящая из *трет*-бутилхлорида и $TiCl_4$. Такая система позволяет увеличить скорость процесса полимеризации, количественные значения выходов полиизопрена, а также получить первый порядок реакции по мономеру.

Методом ЯМР-спектроскопии высокого разрешения впервые установлено строение полимерной цепи полиизопрена, полученного на иницирующей системе $TiCl_4$ –*трет*-бутилхлорид, включая начальные и конечные звенья полимерной цепи.

Впервые определены кинетические параметры процесса катионной полимеризации изопрена, а именно найдены значения констант скорости реакции роста цепи и концентрации активных центров полимеризации на иницирующей системе $TiCl_4$ –*трет*-бутилхлорид. Для этого использован новый способ определения концентраций активных центров полимеризации, заключающийся в экстраполяции текущих концентраций начальных звеньев полимерной цепи на нулевую конверсию мономера.

Практическая ценность. Выпущены лабораторные опытные партии новых алифатических углеводородных смол на основе изопрена и показана высокая эффективность синтезированных полимеров при изготовлении резиновых смесей для боковины радиальных шин.

Публикации. На основании результатов работы опубликованы 5 статей в ведущих зарубежных и отечественных журналах и тезисы 6 докладов на всероссийских и международных конференциях.

Работа поддержана грантом Российским фондом фундаментальных исследований проекта № 17-43-630945.

Объем и структуры работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы (88 наименований). Работа изложена на 119 страницах, включает 41 рисунок, 44 таблицы и 2 схемы.

Работа поддержана грантом Российским фондом фундаментальных исследований проекта № 17-43-630945.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

ГЛАВА 1. Литературный обзор

1.1 Общие сведения об алифатических углеводородных смолах

Углеводородные смолы – это термопластичные аморфные полимеры с относительно высокой температурой размягчения – 90-120 °С (по методу «кольца и шара»), низкими значениями молекулярной массы (M_n в интервале 600-10000 г/моль) и вязкости расплава (120-210 МПа•с) [1-3].

Углеводородные смолы синтезируют из различного вида сырья: растительного, природного (естественного) и нефтехимического [1-5]. В качестве сырья растительного происхождения для синтеза углеводородных смол используют различные терпены, например, α - и β -пинены, которые содержатся в древесине сосны; а также лимонен, являющийся природным побочным продуктом переработки цитрусовых соединений [2]. Промышленное получение смол из ненасыщенных соединений растительного происхождения основано на процессе их катионной полимеризации под действием различных кислот Льюиса: $AlCl_3$, $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, $TiCl_4$ и т.д. [1-5]. Углеводородные смолы, полученные из природного сырья, представляют собой продукты жизнедеятельности животных и растительных организмов. К таким смолам относятся шеллак и гуммилак, которые представляют собой смолу, выделяемую насекомыми, паразитирующими на тропических деревьях: копаллак – ископаемая природная смола растений, выделяемая тропическими деревьями, а также янтарь, являющийся живицей древних хвойных деревьев [4, 5]. Применение данных смол ограничено в связи с дороговизной и используют в ограниченном количестве в электроизоляционных приборах, где требуется высокое значение напряжения.

Следует отметить, что основное количество различных углеводородных смол получают из нефтехимического сырья [2, 4-6].

1.2 Классификация углеводородных смол, полученных из нефтехимического сырья

В литературе смолы, полученные из нефтехимического сырья, подразделяют на следующие виды [2, 4-6]:

- 1) алифатические смолы;
- 2) ароматические смолы;
- 3) дициклопентадиеновые (ДЦПД) смолы;
- 4) комбинированные смолы.

Алифатические углеводородные смолы получают в процессе катионной полимеризации пиролизной C_5 -фракции, состоящей из диеновых, олефиновых, а также насыщенных алифатических углеводородов, в присутствии различных кислот Льюиса [2-7].

Ароматические углеводородные смолы производят из пиролизной C_9 -фракции, которая содержит в своем составе стирол, α -метилстирол, изомерные винилтолуолы, индены и другие компоненты. Такие углеводородные смолы получают реакцией катионной или радикальной полимеризации пиролизной C_9 -фракции [2, 4, 6].

Дициклопентадиеновые смолы получают из дициклопентадиена путем термической полимеризации при температурах в интервале 90-140 °С [2, 4, 6, 8].

Комбинированные углеводородные смолы могут быть получены в результате реакции сополимеризации смеси пиролизных C_5 и C_9 -фракций, а также из смеси отдельно взятых компонентов, например, пентадиена-1,3 и α -метилстирола [2, 4-6, 9, 10].

Из всех вышеуказанных типов углеводородных смол, полученных из нефтехимического сырья, алифатические углеводородные смолы характеризуются наиболее оптимальным комплексом физико-механических характеристик, высокой стойкостью к атмосферному старению, а также наименьшей токсичностью и отсутствием в своем составе ароматических микропримесей [2, 4, 5]. Эти смолы находят широкое применение в различных

областях промышленности, например, при производстве термопластичных красок для разметки дорог, липких лент, клеевых композиций и адгезивов, пластификаторов резиновых смесей и герметиков [11, 12].

Ведущими производителями алифатических углеводородных смол, получаемых из пиролизной C_5 -фракции, являются международные фирмы «Exxon Mobil», «Eastman Chemical Co», «Zeon Corp» [13]. Мировой объем производства данных смол составляет более 500 тыс. тонн в год и непрерывно возрастает, а их стоимость находится на уровне 3000-6000 долларов США за 1 тонну [13]. В России производство алифатических углеводородных смол отсутствует, и значительное количество данного материала (более 10000 т) импортируется из-за рубежа [13].

Таким образом, алифатические углеводородные смолы являются востребованными полимерными продуктами, которые находят широкое применение во многих областях промышленности нашей страны.

1.3 Технология получения алифатических углеводородных смол из пиролизной C_5 -фракции

1.3.1 Сырье для получения алифатических углеводородных смол

Как показано в разделе 1.2, в качестве исходного сырья для получения алифатических углеводных смол используют пиролизную C_5 -фракцию. Данная фракция является побочным продуктом пиролиза прямогонных бензинов и представляет собой дешевый источник диеновых и олефиновых углеводородов [14-17]. Состав пиролизной C_5 -фракции варьируется в широких пределах (табл. 1.1) [14-17]. Как видно из данных табл. 1.1, пиролизная C_5 -фракция состоит из различных диеновых, олефиновых и насыщенных углеводородов. В состав диеновых углеводородов входят изопрен, изомеры пентадиена-1,3, пентадиен-1,4, циклопентадиен и димеры циклопентадиена.

Таблица 1.1 – Основные составляющие компоненты пиролизной C₅-фракции по данным работ [14-17].

Компоненты пиролизной C ₅ -фракции	Содержание компонента, мас.%
изопрен	9-17
циклопентадиена	2-14
Сумма <i>цис</i> -пентадиена-1,3 и <i>транс</i> -пентадиена-1,3	9-17
пентадиен-1,4	2-4
Сумма 2-метилбутена-1, 2-метилбутена-2, 3-метилбутена-1	4-9
пентен-1	3
Сумма <i>цис</i> -пентена-2 и <i>транс</i> -пентена-2	4-9
циклопентен	2-4
димеры и содимеры циклопентадиена	1-4
насыщенные C ₅ углеводороды	остальное

В качестве олефиновых соединений пиролизной C₅-фракции представлены 2-метилбутен-1, 2-метилбутен-2, 3-метилбутен-1, пентен-1, *цис*- и *транс*-пентен-2, циклопентен и др. В состав насыщенных углеводородов пиролизной C₅-фракции входят циклопентан, изопентан, *n*-пентан, изогексан, метилциклобутан и другие соединения. Количественное содержание компонентов пиролизной C₅-фракции зависит в первую очередь от режимов процесса пиролиза углеводородов, а также от состава исходного нефтехимического углеводородного сырья, подаваемого на стадию пиролиза (табл. 1.2) [16]. Как видно из данных табл. 1.2, при использовании жесткого режима пиролиза количественное содержание насыщенных соединений в составе пиролизной C₅-фракции уменьшается, а диеновых углеводородов, как правило, увеличивается.

Таблица 1.2 – Состав пиролизной C₅-фракции, полученной при различных режимах процесса пиролиза по данным работы [16].

Компонент	Содержание компонентов в зависимости от температурного режима пиролиза, мас.%	
Режим пиролиза	Средний (810-815 °С)	Жесткий (830 °С)
Насыщенные углеводороды, мас.%		
изопентан	10.8	7.0
н-пентан	18.6	15.0
циклопентан	2.3	2.6
Олефиновые углеводороды, мас.%		
<i>транс</i> - + <i>цис</i> -пентен-2	3.4	3.0
пентен-1	2.7	2.8
3-метилбутен-1	0.4	0.5
2-метилбутен-2	1.8	2.5
2-метилбутен-1	4.4	4.3
циклопентен	2.6	3.1
Диеновые углеводороды, мас.%		
пентадиен-1,4	1.3	2.1
<i>цис</i> -пентадиен-1,3	5.9	7.7
<i>транс</i> -пентадиен-1,3	3.6	4.6
циклопентадиен	25.8	25.4
изопрен	15.9	18.1
Другие C ₅ углеводороды	0.5	1.3

Таким образом, содержание компонентов пиролизной C₅-фракции может варьироваться в различных пределах в зависимости от выбранного режима пиролиза углеводородного сырья.

1.3.2 Методы получения алифатических углеводородных смол

Для получения алифатических углеводородных смол обычно используют процесс катионной полимеризации пиролизной C_5 -фракции. Впервые этот метод был описан в патенте 1956 года фирмой Esso Research and Engineering Company [18].

Процесс получения алифатических углеводородных смол состоял из нескольких стадий [18]:

- 1) стадия очистки исходной пиролизной C_5 -фракции от циклопентадиена (ЦПД);
- 2) стадия катионной полимеризации пиролизной C_5 -фракции под действием кислот Льюиса;
- 3) стадия дезактивации катализатора и отмывки реакционной массы от остатков катализатора полимеризации;
- 4) стадия дегазации алифатической углеводородной смолы.

В данном патенте [18] использовали пиролизную C_5 -фракцию следующего состава: 20.8 мас. % – сопряженных ациклических диенов, 50.2 мас. % – олефиновых углеводородов и остальное – насыщенные соединения.

На рис. 1.1 представлена схема получения алифатических углеводородных смол. Пиролизная C_5 -фракция из ёмкости (1) по линии (2) поступает в термодозревател (3), где при температуре 90-140 °C в течение 6-9 часов протекает реакция димеризации циклопентадиена. Далее поток углеводородов по линии (4) поступает в ректификационную колонну (5), где димеры и содимеры циклопентадиена по линии (6) отделяются от фракции «легких» углеводородов в виде кубового продукта. Удаление циклопентадиена из пиролизной C_5 -фракции является неотъемлемой стадией процесса, так как последующая его полимеризация в составе пиролизной C_5 -фракции приводит к образованию сшитого полимера, непригодного для дальнейшего использования. Смесь «легких» углеводородов по линии (7) направляют в промежуточную ёмкость (8), откуда часть углеводородной смеси возвращается

обратно в ректификационную колонну (5) в виде флегмы, а основная часть направляется непосредственно в колонну (9), где из пиролизной C₅-фракции при необходимости может отделяться «концентрат» изопрена.

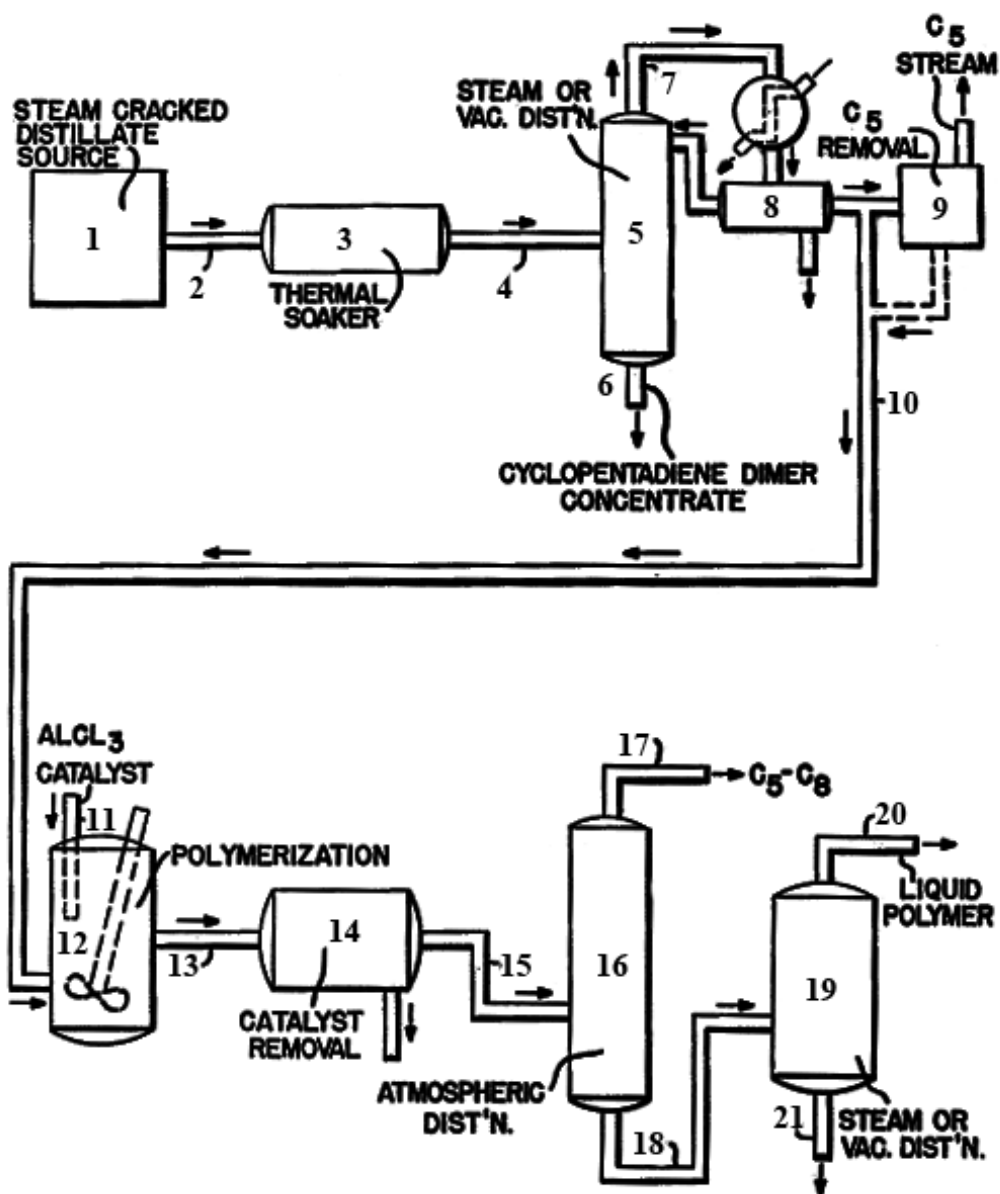


Рисунок 1.1 – Принципиальная технологическая схема получения алифатических углеводородных смол из пиролизной C₅-фракции по данным работы [18].

Далее смесь «легких» углеводородов поступает по линии (10) на стадию катионной полимеризации в реактор (12). В реакторе углеводородная шихта смешивается с катализатором полимеризации, подаваемым по линии (11). В качестве катализатора полимеризации могут быть использованы AlCl₃, AlBr₃, а

также $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Температура процесса полимеризации составляет 20-50 °С, время проведения процесса – 0.5-1 час. По окончании реакции катионной полимеризации реакционная смесь по линии (13) поступает в емкость (14), в которой проводят дезактивацию катализатора метиловым спиртом и отмывку реакционной массы водой от остатков катализатора. Далее полученный полимеризат по линии (15) направляют в колонну атмосферной дистилляции (16), в которой при атмосферном давлении отделяются непрореагировавшие углеводороды (17). Затем кубовый остаток колонны по линии (18) поступает в колонну вакуумной дистилляции (19), где проводится процесс отгонки олигомерной фракции, которая выводится с верха колонны (19) по линии (20). Процесс отделения олигомерной фракции может проводиться методом перегонки с водяным паром, для чего в колонну (19) подается перегретый пар. Алифатическая углеводородная смола после стадии дегазации выделяется в виде кубового продукта колонны (19) и подается в дальнейшем на стадию «чешуирования» и упаковки по линии (21).

В процессе получения алифатических углеводородных смол по технологии работы [18] концентрация катализаторов составляла 0.1-2.0 мас.%. В результате процесса полимеризации пиролизной C_5 -фракции в работе [18] были получены алифатические углеводородные смолы с выходами на уровне 22.7 и 26.0 мас.%, а также значениями температуры размягчения в интервале от 26-75 °С. Параметры процесса полимеризации и свойства синтезированных алифатических углеводородных смол представлены в табл. 1.3. Оптимальные характеристики синтезированных полимеров наблюдались при применении трихлорида алюминия в качестве катализатора в виде суспензии в толуоле. Преимуществом данного катализатора являлись его доступность, дешевизна и высокая активность. Низкие значения выходов и температур размягчения полученных смол говорят о том, что в процессе полимеризации происходила частичная дезактивация катализатора из-за присутствия микропримесей воды в исходной C_5 -фракции.

Таблица 1.3 – Характеристики алифатических углеводородных смол, полученных при использовании различных катализаторов работы [18].

Катализаторы	AlCl ₃	BF ₃
Температура реакции, °С	24-39	24-48
Время полимеризации, мин.	50	49
Количество катализатора, мас. %	1.2-1.3	0.8
Выход смолы, мас. %	26.0	22.7
Выход жидкой части смолы, мас. %	3.5	8.8
Цвет по шкале Гарднера	4	3
Йодное число	120	148
Температура размягчения, °С	75	26-30

Использование трифторида бора в качестве катализатора полимеризации приводило к получению жидкой алифатической углеводородной смолы с низким выходом, около 22.7 мас.%, и температурой размягчения на уровне 26-30 °С (табл. 1.3). Содержание олигомерной жидкой фракции составляло при этом 8.8 мас.% (табл. 1.3).

Рассмотренная технология получения алифатических смол по методике работы [18] имела ряд существенных недостатков. В связи с этим авторы патента [19] предложили частично удалять «концентрат» изопрена из исходной пиролизной C₅-фракции. Важным аспектом работы [19] является то, что содержание изопрена в исходной C₅-фракции не должно превышать 3.1 мас.% (табл. 1.4). При содержании изопрена в исходной C₅-фракции более 3.1 мас.% в составе алифатических углеводородных смол образуется нерастворимая фракция в количестве 1-2 мас.% (табл. 1.4). Наличие изопрена в исходной пиролизной C₅-фракции в количестве менее 3.1 мас.% способствовало получению смол с высокими показателями температуры размягчения в интервале от 90 до 92 °С, цветом по шкале Гарднера на уровне 2-3.

Таблица 1.4 – Результаты полимеризации пиролизной C₅-фракции при различной концентрации изопрена [C₅H₈] по данным работы [19].

Номер образца	[C ₅ H ₈], мас.%	AlCl ₃ , мас.%	K, мас.%	Содержание олигомеров, мас.%	НФ, мас.%	T _p , °C
А	≤ 1	0.75	35.2	4.7	-	92
		1.00	37.1	3.7	-	90
В	3.1	0.75	35.7	5.2	-	90
		1.00	35.9	4.9	-	90
С	6.7	0.75	32.2	8.4	1-2	90
		1.00	31.5	8.8	1-2	89
		1.25	31.5	10.3	1-2	90

В работе [19], в отличие от патента [18], процесс полимеризации пиролизной C₅-фракции проводился в две стадии: первая стадия – при температуре 20-25 °C в течение 0.5 часа при добавлении катализатора в количестве 0.5-5.0 мас. %, вторая стадия – в течение 1 часа при температуре 45 °C [19]. По мнению авторов, проведение процесса по такой методике способствовало получению алифатических углеводородных смол с оптимальными физико-химическими параметрами. Процесс отмывки от остатков катализатора проводили в присутствии 5 % раствора H₂SO₄ при температуре 50 °C, предварительно дезактивируя катализатор спиртом. Для получения алифатических углеводородных смол в данной работе применяли такие же катализаторы, как и в ранее рассмотренном патенте [18]. Однако при использовании в качестве катализаторов трихлорида или трибромиды алюминия получали смолы с выходами 19.4-27.7 мас.%, значениями температуры размягчения на уровне 60-90 °C и выходом побочной олигомерной фракции в количестве 4.7-5.2 мас.%.

Авторы работы [20] предложили использовать в качестве катализатора процесса полимеризации пиролизной C₅-фракции комплекс Густавсона. Данный катализатор представлял собой гомогенный раствор, состоящий из трихлорида алюминия, растворенного в толуоле в присутствии хлористого

водорода. Перед проведением процесса полимеризации, как и в работах [18, 19], из исходной пиролизной C₅-фракции удаляли циклопентадиен и «концентрат» изопрена. Процесс полимеризации проводили при температуре 25 °С в течение 4 часов в присутствии комплекса Густавсона. При этом катализатор в реакционную массу добавляли в течение 3 часов в суммарном количестве 1-2 мас.%. В ходе процесса полимеризации получали смолу с выходом равным 40 мас.% (табл. 1.5).

Таблица 1.5 – Зависимость выхода и температуры размягчения (T_p) алифатических углеводородных смол от времени полимеризации по данным работы [20].

Номер образца	Количество катализатора, мас. %	Выход смолы, мас. %	Время полимеризации, ч	T _p , °С
1	1-2	40	3	99
2		44	10	95

При более длительном проведении процесса полимеризации выход полимера увеличивался несущественно, а значения температуры размягчения уменьшались (табл. 1.5). Для предотвращения перегрева в процессе полимеризации реакционную массу охлаждали в теплообменниках. После проведения процесса полимеризации полученную полимерную смесь отмывали от катализатора метанолом. Выделенный раствор углеводородной смолы перегоняли в ректификационной колонне, с целью очистки от непрореагировавших углеводородных соединений и олигомерных продуктов по методике работы [18]. Выделенная и очищенная углеводородная смола хорошо растворялась в таких растворителях, как уайт-спирит или толуол.

В работе [21] рассматривался усовершенствованный процесс полимеризации пиролизной C₅-фракции, протекающий в несколько стадий (рис. 1.2).

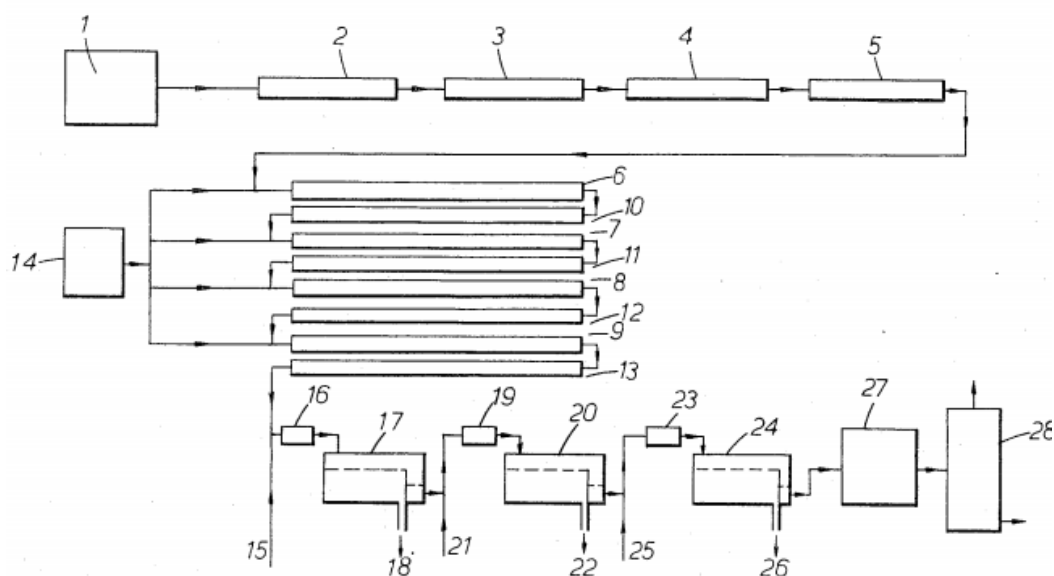


Рисунок 1.2 – Технологическая схема получения алифатических углеводородных смол по данным работы [21].

Катионную полимеризацию пиролизной C_5 -фракции проводили в реакторах трубчатого типа. После прохождения через термодозревателю 4 поток углеводородов охлаждали до $60\text{ }^\circ\text{C}$ в теплообменнике 5 и затем непрерывно подавали последовательно в ряд трубчатых реакторов полимеризации 6, 7, 8 и 9, расположенных между с водяных теплообменников 10, 11, 12 и 13 соответственно. В каждый реактор полимеризации из резервуара 14 одновременно подавали катализатор (комплекс Густавсона) в количестве 0.5-1.5 мас.%. Температура потока углеводородов поднималась в каждом из реакторов до температуры около $90\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$ и затем понижалась до $60\text{ }^\circ\text{C}$ в каждом последующем теплообменнике. Время пребывания в реакторах составляло приблизительно 3 минуты. Для дезактивации катализатора, после выхода из последнего теплообменника 13, полимеризат смешивали с раствором воды и изопропанола в соотношении 1:1. Процесс отмывки и выделения смолы проводился по методике работы [18, 19]. В результате выход полученной алифатической углеводородной смолы составлял 38 мас.%, смола характеризовалась цветом по шкале Гарднера, равным 1 (50 % раствор в толуоле). Температура размягчения (метод кольца и шара) смолы составляла $108\text{ }^\circ\text{C}$ и вязкость 4,1 пуаз при $200\text{ }^\circ\text{C}$ и 78,4 пуаз при $130\text{ }^\circ\text{C}$.

Физико-химические параметры алифатических углеводородных смол можно контролировать за счет изменения температуры процесса, смены катализатора и варьирования условий процесса. Регулировать температуру размягчения синтезированных углеводородных смол можно также за счет различных добавок ненасыщенных соединений. В качестве таких соединений предложено использовать добавки концентрата C_4 -фракции крекинга нефти, содержащий рафинад бутадиен-1,3 в сочетании с бутеном-2, изобутиленом, *транс*-бутеном-2 и *цис*-бутеном-2, а также *n*-бутаном. По мнению авторов работы [22], увеличение содержания в исходной смеси олефиновых соединений, приводит к получению алифатических смол с высокими показателями температуры размягчения. Первоначально, перед проведением процесса полимеризации исходное сырье C_5 -фракции направляли в трубчатый реактор для димеризации и удаления циклопентадиена и изопрена [18, 19]. В качестве катализатора использовали комплекс Густавсона, который готовили путем растворения трихлорида алюминия в кумоле при барботировании хлористого водорода через жидкость. Комплекс Густавсона добавляли в реакционную смесь в количестве 0.8 мас.%. Введение катализатора проводили в течение 0.5 часа, после чего катализатор разлагали добавлением смеси водного изопропанола и аммония калия. Очищенный от катализатора полимерный раствор окончательно промывали водой, перегоняли для удаления летучих примесей и тяжелых масел, высушивали по методике работ [18, 19]. Полученная в результате этого процесса смола имела температуру размягчения равную 97.5 °С. При этом количество добавляемой C_4 -фракции зависело от необходимого значения температуры размягчения смолы, но обычно его количество составляло 30 мас.%. В результате получали полимеры с молекулярными массами в диапазоне от 500 до 40000.

Одним из способов регулирования свойств синтезируемых алифатических смол является изменение соотношения компонентов пиролизной C_5 -фракции. Для получения полностью растворимой алифатической углеводородной смолы необходимо учитывать количественное

соотношение олефиновых к диеновым углеводородам в исходном сырье. Один из примеров такого влияния на свойства смол рассмотрен в работе [23]. Несколько образцов пиролизной C_5 -фракции с различным соотношением олефиновых и диеновых компонентов полимеризовали в реакторе под действием трихлорида алюминия при различной температуре в течение 2 часов. Результаты, полученные в ходе технологического процесса, представлены в табл. 1.6.

Таблица 1.6 – Зависимость температуры размягчения (T_p), среднечисленной молекулярной массы (M_n) и адгезионной прочности (A) алифатических углеводородных смол от соотношения компонентов пиролизной C_5 -фракции (C).

C	* C	T , °C	Время, мин	Катализатор, мас.%	T_p , °C	M_n , г/моль	A , г/мм
0.551	0.246	35	120	1.2	100	1350	560
0.605	0.197	50	120	2.0	100	1200	860
0.630	0.270	50	120	2.0	100	1150	630
0.519	0.255	30	120	1.2	100	1340	510
0.729	0.196	40	120	1.2	100	1330	270
0.613	0.544	40	120	2.0	100	1200	310
0.519	0.054	35	120	2.0	80	950	750

* – Содержание диеновых углеводородов.

Из представленных данных табл. 1.6 видно, что соотношение ненасыщенных компонентов пиролизной C_5 -фракции, а также количество используемого катализатора в ходе процесса не влияло на молекулярную массу углеводородных смол. Во всех рассмотренных случаях значения температуры размягчения полимерных продуктов находились на уровне 100 °C. Все смолы характеризовались высокими показателями адгезионной прочности (метод HS C 2107-1962), а также цветом по шкале Гарднера, равным 3-5. Очищали и выделяли полученную смолу по методике, описанной в работах [21, 22].

В работе [24] авторы предложили добавлять в исходную пиролизную фракцию α -метилстирол, циклопентен, а также, как и в работе [22], концентрат бутадиена-1,3. По мнению авторов, это приводит к получению алифатических углеводородных смол с низкими значениями вязкости расплава и высокими показателями температуры размягчения, устойчивых к УФ-излучению и термическому воздействию. Процесс полимеризации исходной пиролизной фракции с добавками α -метилстирола, циклопентена, а также бутадиена-1,3 протекал под действием трибромида или трихлорида алюминия при температуре 40 °С в течении 2 часов. Концентрация кислоты Льюиса составляла 1.2 мас.%. По окончании процесса полимеризации реакционную смесь углеводородов отмывали от катализатора равными объемами метанола и 28 % водного раствора аммиака. Далее остатки катализатора удаляли путем фильтрации. Полимеризат нагревали до 230 °С для удаления олигомерных фракций. Полученная углеводородная смола характеризовалась высокими показателями температуры размягчения в интервале 73-115 °С, цветом по шкале Гарднера не более 6 и низкой вязкостью расплава. При этом все полученные смолы были растворимы в алифатических, ароматических и хлорсодержащих растворителях и хорошо смешивались с эластомерами, а также различными восками. Помимо данных свойств, смола характеризовалась хорошими показателями водоотталкиваемости, липкости, прочности, жаростойкости и УФ-стойкости.

В патенте [25] предлагается новый способ регулирования молекулярных параметров алифатических углеводородных смол за счет введения изомерных галогенсодержащих соединений, например, *трет*-бутилхлорида. По мнению авторов, дополнительное введение данного соединения в исходную реакционную массу способствовало снижению молекулярных масс полимеров, что значительно увеличило сродство данных смол к синтетическим каучукам, воскам, а также повысило их растворимость и клейкость. Содержание *трет*-бутилхлорида в исходной реакционной массе находилось на уровне 0.5-5.0 мас.% в расчете на пиролизную C₅-фракцию. Как и в работах [20, 21],

предварительно из исходной C₅-фракции удаляли циклопентадиен и изопрен. Далее процесс проводили в реакторе при температуре 55 °С в течение 90 минут, по методике работы [22]. Процесс полимеризации проводили при разных соотношениях *трет*-бутилхлорида к исходной пиролизной C₅-фракции (табл. 1.7).

Таблица 1.7 – Зависимость физико-химических параметров и молекулярных параметров алифатической углеводородной смолы от концентрации *трет*-бутилхлорида в реакционной смеси [25].

Образец смолы	1	2	3	4	5
Содержание <i>трет</i> -бутилхлорида, мас. %	0	0.5	1	2	4
Выход смолы, мас. %	38.5	39.3	40.5	39.6	39.0
Олигомеры, мас. %	3.2	2.1	3.2	6.3	10.4
Цвет Гарднера	3	4	4	4.5	5
Температура размягчения, °С	97.5	97	92	86	73
Молекулярная масса, г/моль	2020	1475	1295	1185	-
Вязкость	135	65	54	34	-

Катализатором процесса полимеризации являлся порошкообразный AlCl₃ в количестве 0.75 мас.%. В качестве растворителя полимеризации применяли бензол в количестве 30 мас.% из расчета на пиролизную C₅-фракцию. Применение TiCl₃, TiCl₄, VF₃ в качестве катализаторов процесса в комбинации с эфирами, фенолами и кислотами способствовало получению смол с относительно низкими выходами. После завершения процесса полимеризации полученную смолу очищали от остатков катализатора последовательно водным раствором щелочи или добавлением спирта (метанола). Очистку смолы от непрореагировавших соединений и олигомерной фракции проводили по методикам работ [9, 19]. В результате получали алифатическую смолу с температурой размягчения от 73 до 97 °С, цветом по шкале Гарднера – 3-5, а также низкими показателями вязкости расплава и значениями молекулярных масс полимеров (табл. 1.7).

В работе [26] рассматривается влияние различных кислот Льюиса на процесс полимеризации пиролизной C₅-фракции (табл. 1.8).

Таблица 1.8 – Эффективность кислот Льюиса в реакции катионной полимеризации пиролизной C₅-фракции [26].

Катализатор	[Кат], мас. %	Выход полимера, мас. %	Выход олигомеров, мас. %	Цвет по шкале Гарднера, ед.	Тр, °С
AlCl ₃	0.75	36.8	1.9	4	95
AlBr ₃	0.75	11.0	1.0	12	77
AlBr ₃	1.50	36.0	1.5	4.5	101
BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	0.75	23.0	17.4	2.5	< 20
TiCl ₄	1.06	25.0	3.4	7	40
SnCl ₄	1.46	15.6	3.4	> 18	< 20

Процесс получения углеводородных смол проводили при температуре 50 °С в течение 1 часа. Процесс отмывки от катализатора и выделения алифатической углеводородной смолы проводили по методике работ [19, 20]. В качестве растворителя применяли бензол. Как видно из данных табл. 1.8, самые высокие значения выходов и температуры размягчения получали при использовании в качестве катализаторов процесса полимеризации галогенидов алюминия – AlCl₃ и AlBr₃. При использовании эфира трифторида бора в качестве катализатора наблюдалось образование жидких углеводородных смол с содержанием большого количества олигомерной фракции в составе смолы. Применение тетрахлорида титана и олова не приводило к получению смол с высокими показателями температуры размягчения (табл. 1.8).

При применении в качестве катализатора процесса катионной полимеризации пиролизной C₅-фракции AlCl₃ и его комплексов, как правило, на стадии отмывки катализатора образовывались побочные хлорсодержащие продукты. Наличие этих соединений влияло на свойства синтезируемых алифатических углеводородных смол. В связи с этим в патенте [27] предложено было заменить трихлорид алюминия на другую кислоту Льюиса. В качестве

такой кислоты использовали газообразный трифторид бора. Однако в ходе процесса полимеризации под действием данного соединения образовывались высококоррозионные газы (HF), за счет взаимодействия BF_3 с микропримесями воды в исходном сырье. Поэтому перед подачей BF_3 необходимо было тщательно высушивать исходную фракцию. Как выяснилось позднее, использование BF_3 в сочетании с органическими и неорганическими инициаторами на силикатных носителях приводило к синтезу алифатических углеводородных смол с улучшенными физико-химическими характеристиками по сравнению с более ранними работами [18-20]. При этом непосредственное наличие в исходной пиролизной фракции микропримесей воды наоборот способствовало активации катализатора в ходе процесса полимеризации (табл. 1.9).

Таблица 1.9 – Свойства алифатических углеводородных смол, полученных при использовании каталитического комплекса $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и катализатора AlCl_3 [27].

Параметры смолы	$\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Содержание ароматических соединений, мас. %	42.8
Выход смолы, мас. %	16
M_n , г/моль	820
Масса покрытия, г/см ²	20
Прикрепление к стали 180 Н/см	1.92
Адгезионная прочность,	102

Предварительно каталитический комплекс $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ готовился по следующей методике: 10 г мезопористого окиси кремния (IV) SiO_2 (К 100-Мерск) поверхности площадь 310 м²/г высушивали в течение 24 часов при температуре 300 °С, затем перемешивали в атмосфере N_2 со смесью 4,2 г $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 96%), разбавленного в 100 мл этанола (сокатализатора) при 20 °С. Суспензию катализатора перемешивали в течение 2 часов, а затем медленно высушивали на роторном испарителе при 50 °С до удаления избытка этанола [27]. Важным аспектом при использовании данного каталитического

комплекса являлось исключение стадии отмывки катализатора [27]. Процесс полимеризации исходной пиролизной C₅-фракции проводили при температуре 25 °С в течение 1.5 часов с непрерывным перемешиванием реакционной массы. После завершения процесса полимеризации реакцию останавливали добавлением смеси 2-бутоксэтанола, органических сульфонов с пропиленгликолем и аммиаком. Далее смолу выделяли путем отгонки, по методике работ [9, 26].

Одним из этапов получения алифатических углеводородных смол с оптимальными характеристиками являлось добавление моновинил-ароматических мономеров (α -метилстирол), а также изоолефиновых соединений (изобутилен) [28]. В результате в ходе процесса катионной полимеризации получали полимеры с температурой размягчения на уровне 97 °С, температурой помутнения 45 °С, а также цветом по шкале Гарднера равным 3 (табл. 1.10).

Таблица 1.10 – Процесс полимеризации пиролизной C₅-фракции работы [28].

Номер образца	1	2	3
Количество катализатора, мас. %	3.0	2.4	2.1
Соотношение ненасыщенных алифатических/ароматические	96/4	80/20	65/35
Выход смолы, мас. %	43.1	42.3	42.4
Температура размягчения, °С	97	91	90
Цвет Гарднера	3.5	3.8	3.1
M _n , г/моль	1066	938	890
M _w , г/моль	1764	1754	1500

Для получения алифатических углеводородных смол пиролизную фракцию предварительно смешивали с α -метилстиролом и изобутиленом, а затем полимеризовали в реакторе периодического типа за 1 час при температуре 50 °С при постоянном перемешивании в присутствии каталитического комплекса

$\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -триметилбензол. Соотношение растворителя (толуола) к мономерной углеводородной смеси составляло 60:40 мас.%. Количество используемого каталитического комплекса составляло 3 мас.% в расчете на исходную фракцию, при этом соотношение компонентов комплекса $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -триметилбензола – 5:1:0.5 мас.% (табл. 1.10). Как видно из данных табл. 1.10, уменьшение количества каталитического комплекса и соотношения ненасыщенных алифатических соединений исходной фракции к α -метилстиролу приводило к изменению значений физико-химических параметров полученной углеводородной смолы. Так, температура размягчения при добавлении 3.0 мас.% комплекса $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -триметилбензола находилась на уровне 97 °С. При уменьшении количества вводимого комплекса до 2.1 мас.% значение температуры размягчения снижалось до 90 °С. Помимо этого, значения среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс полимерных продуктов уменьшались.

Другим способом получения алифатических углеводородных смол являлось введение в реакционную массу α -пинена в различном массовом соотношении (табл. 1.11) [29].

Таблица 1.11 – Зависимость соотношения компонентов исходной смеси углеводородов от физико-химических параметров алифатических углеводородных смол [29].

C_5 -фракция α -пинены	Выход, мас. %	T_p , °С	Цвет по шкале Гарднера
1:2	25	70	5
1:1	30	75	5
1:0.5	31	87	4
1:0.3	40	105	5

Процесс полимеризации проводили в присутствии безводного катализатора $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SbCl}_3$ в количестве 1 мас.%. Массовое соотношение трихлорида алюминия к хлориду сурьмы составляло 3 к 1. Температура процесса полимеризации 50 °С, время полимеризации – 5 часов. В качестве растворителя использовали алифатические углеводороды (изопентан и н-пентан) в

количестве 50-60 мас.%. На выходе из реактора получали полимеризат, который последовательно промывали последовательно 5 % водным раствором NaOH и аммиака при температуре 65 °С до нейтральной среды. Полученную смолу очищали от растворителя и олигомерных соединений и в дальнейшем гранулировали. В результате данного процесса получали алифатические углеводородные смолы с температурой размягчения в интервале 95-105 °С, цветом по шкале Гарднера равной 4-5, а также низким выходом на уровне 39-43 мас.% (табл. 1.11). Оптимальные значения выходов и физико-химических параметров алифатических смол были отмечены при соотношении исходной фракции к α -пинену равном 1:0.3. Синтезированные смолы в дальнейшем можно было применять в качестве основы клеевых композиций, а также лакокрасочных изделий.

Очередным изменением в технологическом процессе получения алифатических углеводородных смол являлось использование катализаторов на твердофазном носителе (Al_2O_3) [30]. Использование такого катализатора позволяло избежать стадии отмывки полимерного продукта после вывода из реактора, а также регенерировать и рециркулировать его обратно на стадию полимеризации. Предварительно из углеводородной C_5 -фракции удаляли только циклопентадиен по методикам работ [18, 20, 26]. Катализатор готовили с применением твердофазного носителя следующим образом: сначала оксид алюминия помещали в автоклав с $AlCl_3$, заполненный N_2 , затем нагревали до температуры 300 °С в течение 3 часов, далее с непрореагировавшей поверхности удаляли избыток $AlCl_3$ методом адсорбции. Содержание катализатора составляло около 3-20 мас. % [30]. Процесс полимеризации проводили в реакторе непрерывного типа с мешалкой в суспендированном слое при температуре 150 °С, давлении 0.5-5.0 МПа и в течение 2-6 часов. Количество используемого катализатора брали в необходимых количествах (табл. 1.12). В качестве растворителя полимеризации использовали либо хлорсодержащие соединения – хлороформ и хлористый метилен, либо ароматические – толуол, ксилол, бензол и т.д. По окончании процесса

катализатор удаляли из смолы путем атмосферной или вакуумной дистилляции при давлении 0.098 МПа и температуре 300 °С в течение 1 часа. Выделенные непрореагировавшие олефиновые, мономерные и олигомерные продукты при этом снова возвращали на стадию полимеризации в реактор.

Таблица 1.12 – Зависимость молекулярных параметров (среднечисленной, среднемассовой масс и полидисперсности) алифатических углеводородных смол от количества вводимого катализатора [30].

Количество катализатора, мас. %	M_n , г/моль	M_w , г/моль	M_w/M_n	T_p , °С	Цвет по шкале Гарднера
6.4	1125	1641	1.46	100	4.8
7.8	1228	1822	1.48	102	5.0
9.8	1231	1813	1.47	105	5.2

Как видно из данных табл. 1.12, при использовании катализатора в количестве 6.4 мас.% в ходе процесса полимеризации получали более светлые полимерные продукты с температурой размягчения на уровне 100 °С и выходом равным 15 мас.%. При варьировании температуры процесса полимеризации и количества введенного катализатора получали смолы с низкими значениями молекулярных характеристик полимера (табл. 1.13).

Таблица 1.13 – Зависимость молекулярных характеристик получаемой алифатической смолы от температуры процесса (Т) [30].

T , °С	M_n , г/моль	M_w , г/моль	M_w/M_n	T_p , °С	Цвет по шкале Гарднера, ед.
80	1231	1822	1.48	102	5.0
100	1175	1736	1.48	100	4.9
120	1063	1585	1.49	98	5.2

Так, при полимеризации исходной фракции углеводородов при температуре 80 °С получали алифатическую смолу с низкими молекулярными массами, а также температурой размягчения на уровне 102 °С (табл. 1.13). По цвету особых изменений при варьировании температуры не наблюдалось. В результате процесса полимеризации пиролизной C_5 -фракции с использованием катализатора на твердофазном носителе получали низкомолекулярные смолы

со значениями выходов в интервале 13-17 мас.%, температурой размягчения от 97 до 108 °С и цветом по шкале Гарднера от 4.8 до 5.3.

Как и в патенте [29], авторы работы [10] предлагали добавлять в пиролизную C₅-фракцию, обогащенную пентадиеном-1,3, стирол. При этом его массовое соотношение к пиролизной C₅-фракции составляло 1:0.6-2.5. По мнению авторов работы [10], изменение соотношения пиролизной фракции и стирола должно было привести к получению алифатических углеводородных смол с высокой температурой размягчения. Так, в ходе процесса полимеризации смеси исходной C₅-фракции со стиролом под действием AlCl₃ в количестве 1-2 мас.% получали углеводородные смолы с оптимальными показателями температуры размягчения в интервале 86-104 °С (табл. 1.14).

Таблица 1.14 – Зависимость физико-химических параметров алифатических углеводородных смол от мольного соотношения пентадиена-1,3 к стиролу в исходной C₅-фракции [10].

<u>пентадиен-1,3</u> стирол	Растворитель, мас.%	Цвет по шкале Гарднера	T _p , °С
1:0.1	45	4	102
1:0.2	40	3	99
1:0.3	40	5	104
1:0.4	50	4	101
1:1	30	5	86

Процесс полимеризации протекал при температуре 60-70 °С в течение 1.5-2 часов. Отмывка от частиц катализатора углеводородной смолы осуществлялась в присутствии водного раствора щелочи до нейтральной среды. Удаление растворителя происходило в ректификационной колонне при давлении 0.085 МПа и температуре 200-260 °С под действием 10 % раствора каустической соды. Выделение углеводородной смолы и очистка от олигомерных фракций происходили в десорбере при давлении 0.2-0.3 МПа под действием водяного пара. Из данных табл. 1.14 следует, что увеличение содержания стирола в исходной реакционной смеси приводило к понижению значений температуры размягчения, а также в ходе процесса полимеризации получали полимерные

продукты с короткими полимерными цепями. На выходе смола представляла собой гранулированный продукт бледно-желтого цвета с выходом в интервале 39-45 мас. %.

1.3.3 Недостатки традиционной технологии получения алифатических углеводородных смол

На данный момент накоплен большой объем литературных данных по процессу получения алифатических углеводородных смол из пиролизной C₅-фракции.

Среди недостатков существующего процесса можно выделить следующие:

1) нестабильность состава исходной пиролизной C₅-фракции (в зависимости от режима процесса пиролиза углеводородов, содержание компонентов в пиролизной C₅-фракции может варьироваться);

2) сложная технология получения алифатических углеводородных смол (контроль за соотношением олефиновых и диеновых соединений в пиролизной C₅-фракции);

3) высокая энергоемкость процесса (наличие стадии димеризации циклопентадиена, отмывка полученного полимерного продукта от катализатора и двустадийный процесс дегазации);

4) невозможность регулирования молекулярных и физико-химических параметров синтезируемых смол.

Наиболее сложной проблемой, возникающей при синтезе алифатических углеводородных смол, является получение темных полимерных продуктов с наличием в них гель-фракции, а также низкими значениями выходов, температуры размягчения и адгезионной прочности.

В связи с имеющимися недостатками традиционной технологии получения алифатических углеводородных смол из пиролизной C₅-фракции в ряде работ [38-60] были предприняты попытки получить такие полимеры из «чистых» мономеров, например, сопряженных диенов. Преимуществом такого

подхода являются стабильность состава исходного сырья и наличие сырьевой базы, так как в ряде стран, например, в России, освоены крупнотоннажные производства таких мономеров.

Рассмотрим особенности реакции катионной полимеризации сопряженных диеновых углеводородов.

1.4 Особенности процесса полимеризации сопряженных диенов под действием различных каталитических систем

В связи с наличием большого количества недостатков процесса получения алифатическим углеводородных смол из пиролизной C_5 -фракции, был предложен новый подход к их синтезу, заключающийся в использовании в качестве исходного сырья сопряженных диенов. Для получения полимеров можно использовать промышленно производимые сопряженные диены: пентадиен-1,3, бутадиен-1,3 или изопрен. В этой связи рассмотрим литературные данные по катионной полимеризации алифатических диенов-1,3.

1.4.1 Катионная полимеризация пентадиена-1,3

Пентадиен-1,3 образуется в виде крупнотоннажного побочного продукта при промышленном получении изопрена путем двустадийного дегидрирования изопентана [7, 31]. Данный мономер применяется в промышленном производстве жидкого каучука СКОП [7]. Рассмотрим некоторые особенности процесса полимеризации пентадиена-1,3 под действием разных иницирующих систем.

Процесс получения поли-1,3-пентадиена при использовании в качестве катализатора $AlCl_3$ достаточно подробно рассматривался в работе [32]. Так, процесс полимеризации пентадиена-1,3 проводили в присутствии различных растворителей: хлорсодержащих (хлористого метилена) и алифатического (*n*-пентана). Из данных работы [32] известно, что значения выхода поли-1,3-пентадиена выше при осуществлении процесса полимеризации в хлористом метилена, чем при полимеризации этого мономера в *n*-пентане (табл. 1.15).

Таблица 1.15 – Результаты катионной полимеризации пентадиена-1,3 при использовании хлорсодержащих и алифатических растворителей, по данным работы [32].

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

Во всех указанных случаях в составе полимера отмечалось присутствие нерастворимой фракции, однако её количество увеличивалось при использовании *n*-пентана вместо хлористого метилена (табл. 1.15). Как указано в работе [32] резкое уменьшение содержания количества нерастворимой фракции в полимере напрямую связано с однородностью реакционной смеси. Так, применение хлорсодержащего растворителя обеспечивает более высокую однородность по сравнению с алифатическим.

Процесс полимеризации пентадиена-1,3 под действием нерастворимых галогенидов цинка ($ZnCl_2$ и $ZnBr_2$) без введения инициатора в реакционную массу протекала с чрезвычайно низкой скоростью [33]. За десять суток процесса конверсия мономера составляла всего 7.5 и 6.9 мас.% [33]. По мнению авторов работы [33], это связано с неоднородностью используемого катализатора и отсутствием инициатора в системе. Кроме того, при использовании в качестве катализаторов полимеризации $ZnBr_2$ и $ZnCl_2$ в составе поли-1,3-пентадиена наблюдалось образование НФ в количестве 12.6 и 21.3 мас.%, соответственно. Попытка получить однородный катализатор за счет растворения $ZnBr_2$ и $ZnCl_2$ в диэтиловом эфире и использовать его без дополнительного инициатора в реакции полимеризации не увенчалась успехом. Добавки воды в реакционную смесь на скорость полимеризации пентадиена-1,3

не влияли. Несмотря на это введение в реакционную смесь HCl и (CH₃)₃CCl значительно ускорило процесс полимеризации (табл. 1.16).

Таблица 1.16 – Результаты процесса полимеризации пентадиена-1,3 под действием галогенидов цинка (ZnHal₂) при разном мольном соотношении инициатора (И) к галогениду цинка (ZnHal₂) по данным работы [33].

ZnHal ₂	И	И/ ZnHal ₂	Выход, мас. %	Молекулярные параметры		
				M _n ·10 ⁻³ , г/моль	M _w ·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
	(CH ₃) ₃ CCl	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
	(CH ₃) ₃ CCl	10.0	39.2	1.2	2.7	2.3

Из данных табл. 1.16 видно, что самые большие значения выходов отмечались у поли-1,3-пентадиена, полученного при использовании иницирующей систем с *tert*-бутилхлоридом.

На рис. 1.3 видно, что при повышении температуры процесса от -15 до +60 °C увеличивалась скорость процесса и выход полимера. Ненасыщенная часть полимерной цепи поли-1,3-пентадиена, синтезированного на иницирующей системе ZnCl₂-*tert*-бутилхлорид, состоит из 1,4-*транс*-звеньев. При этом 48 мол.% составляют звенья с регулярным типом присоединения – «голова-хвост» и 10 мол.% звенья с инверсным типом присоединения – «хвост-хвост».

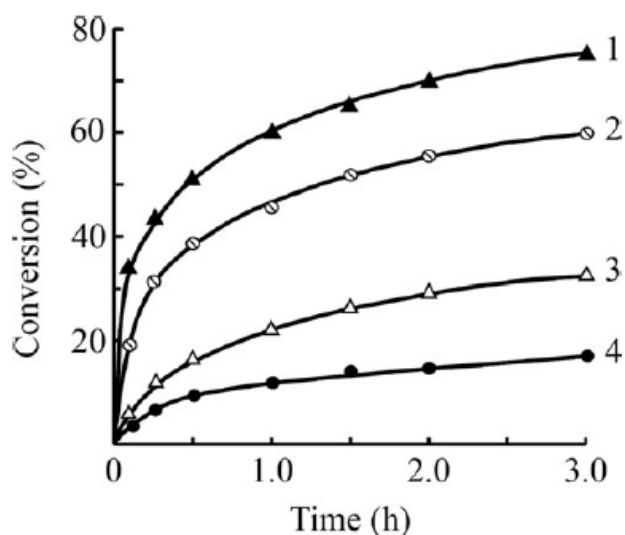
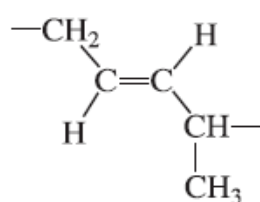
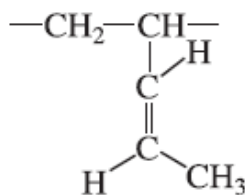


Рисунок 1.3 – Конверсионные зависимости пентадиена-1,3 от продолжительности процесса при температурах: +60 (1), +40 (2), +5 (3), -15 °C (4) по данным работы [33].

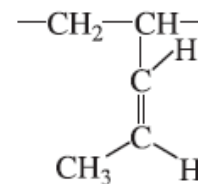
Помимо того, 1,4-транс-структуры, связанные с 1,2-звеньями, составляют 11 мол.% (рис. 1.4).



1,4-транс-звено



1,2-транс-звено



1,2-цис-звено

Рисунок 1.4 Строение полимерной цепи поли-1,3-пентадиена по данным работы [33].

Содержание звеньев в поли-1,3-пентадиене, указанных на рис. 1.4, не зависело от температуры процесса и выхода полимера. Отличительной особенностью данного процесса стало получение в конечном итоге полностью растворимого полимера во всем интервале конверсий [33].

Природа инициатора полимеризации также оказывает влияние на условия проведения процесса полимеризации алифатических сопряженных диенов-1,3. В качестве таких инициаторов в работе [34] использовали следующие карбоновые кислоты: валерьяновую, стеариновую,

триметилуксусную, трихлоруксусную, дихлоруксусную, монохлоруксусную, уксусную (рис. 1.5).

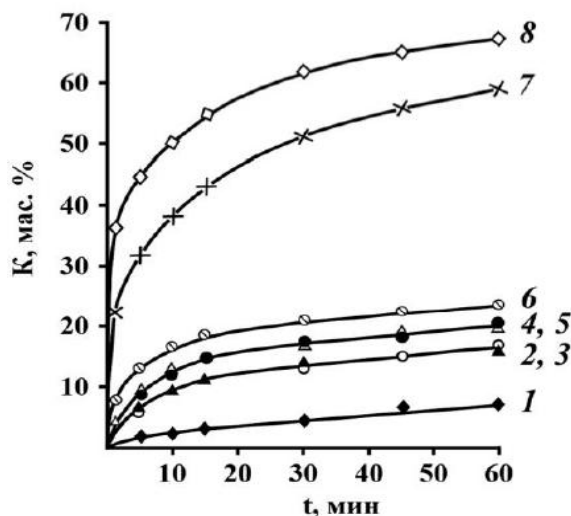


Рисунок 1.5 – Конверсионные зависимости пентадиена-1,3 от времени полимеризации (t) без добавок инициатора (1), и при введении карбоновых кислот: стеариновой (2), триметилуксусной (3), валерьяновой (4), уксусной (5), монохлоруксусной (6), дихлоруксусной (7) и трихлоруксусной (8) кислот по данным работы [34].

Из всех вышеуказанных инициаторов, лишь дихлоруксусная и трихлоруксусная кислоты проявляли в реакции катионной полимеризации пентадиена-1,3 наибольшую активность (рис. 1.5). При этом активность карбоновая кислота увеличивалась в следующем ряду:

трифторуксусная > трихлоруксусная > дихлоруксусная > монохлоруксусная >
уксусная > триметилуксусная

Кроме того, использование более сильных карбоновых кислот в реакции катионной полимеризации способствовало стабилизации активных центров полимеризации и приводило к повышению их количества в реакционной массе.

Влияние температуры на процесс получения поли-1,3-пентадиена при использовании каталитической системы $TiCl_4-CCl_3COOH$ исследовалось в работе [35]. Процесс катионной полимеризации пентадиена-1,3 в присутствии данной каталитической системы протекал поэтапно. На первоначальном этапе процесса при температуре $-70\text{ }^\circ C$ скорость полимеризации резко повышалась.

Однако при дальнейшем увеличении конверсии мономера резким снижалась (табл. 1.17).

Таблица 1.17 – Результаты катионной полимеризации поли-1,3-пентадиена при различной температуре и продолжительности процесса по данным работы [35].

Т, °С	t, 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

По мнению авторов работы [35], такой эффект обусловлен взаимодействием активных центров полимеризации с двойной связью макромолекул поли-1,3-пентадиена. При этом повышение температуры процесса полимеризации способствовало росту значений конечных конверсий мономера (табл. 1.17). Однако при понижении температуры процесса в составе поли-1,3-пентадиена отмечено наличие нерастворимой фракции, образуемая из-за возникновения реакции передачи активного центра растущей цепи на макромолекулы поли-1,3-пентадиена.

Влияние соотношения компонентов каталитической системы $TiCl_4$ –трифторуксусная кислота на процесс получения поли-1,3-пентадиена рассматривался в работе [36]. При этом при соотношении трифторуксусной

кислоты к $TiCl_4$ от 1 до 5 получали полностью растворимый полимер во всем интервале конверсий пентадиена-1,3 (табл. 1.18).

Таблица 1.18 – Результаты катионной полимеризации пентадиена-1,3 при различных мольных соотношениях CF_3COOH к $TiCl_4$ по данным работы [36].

$\frac{CF_3COOH}{TiCl_4}$	Выход, мас. %	НФ, мас. %	Молекулярные параметры		
			$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
0	6,9	0	4,7	24,7	5,3
	45,5	14,2	4,8	496,8	103,5
	64,1	19,8	4,1	1488,9	363,2
1.0	18,8	0	4,4	14,3	3,3
	37,4	0	4,6	46,3	10,1
	66,2	0	4,8	284,5	59,3
	81,7	0	4,8	950,0	197,9
2.0	23,0	0	4,1	12,5	3,1
	42,8	0	4,3	41,3	9,6
	51,4	0	4,5	74,3	16,5
	84,5	0	4,6	723,4	157,3
5.0	35,6	0	3,3	8,7	2,6
	53,1	0	3,4	9,5	2,8
	67,4	0	3,7	89,2	24,1
	91,5	0	3,6	378,2	105,0

Однако несмотря на варьирование соотношений компонентов каталитической системы отмечалось резкое увеличение значений M_n (табл. 1.18). Это, по-видимому, связано с возникновением реакции передачи активного центра одной макромолекулы на двойную связь другой макромолекулы поли-1,3-пентадиена и образованием в результате разветвленных полимеров. При значениях концентрации мономера в размере 2.0 и 4.0 моль/л при любых значениях конверсии получали полностью растворимый полимер. Несмотря на это при значениях конверсии мономера равных 60 мас.% и концентрации пентадиена-1,3 равной 6 моль/л синтезированный полимер содержал 28 мас.% нерастворимой фракции [36]. При конверсии пентадиена-1,3 в размере 23 мас.% и соотношении компонентов иницирующей системы равном 2 кривая ММР имела мономодальный вид. С увеличением конверсии мономера вид кривой молекулярно-массового распределения менялся на бимодальный в связи

с тем, что в составе полимера наблюдалось образование высокомолекулярной разветвленной фракции (рис. 1.6). По мнению авторов работы [36], это происходит из-за протекания реакции передачи активного центра одной макромолекулы на двойную связь другой макромолекулы поли-1,3-пентадиена.

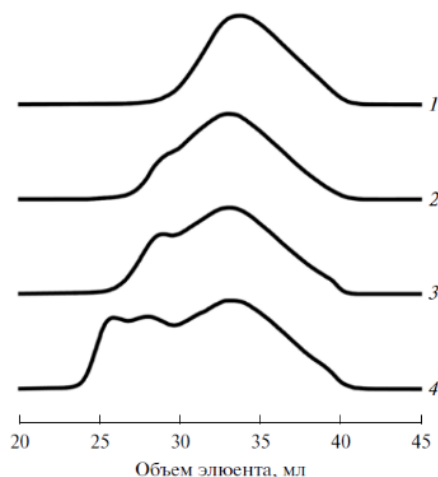


Рисунок 1.6 – Хроматограммы поли-1,3-пентадиена, синтезированного при различных конверсиях мономера: 23,0 (1), 42,8 (2), 51,4 (3) и 84,5 (4) мас.% по данным работы [36].

Трет-бутилхлорид как инициатор процесса полимеризации пентадиена-1,3 приводил к получению поли-1,3-пентадиена с высокими значениями выходов и скорости процесса (рис. 1.7).

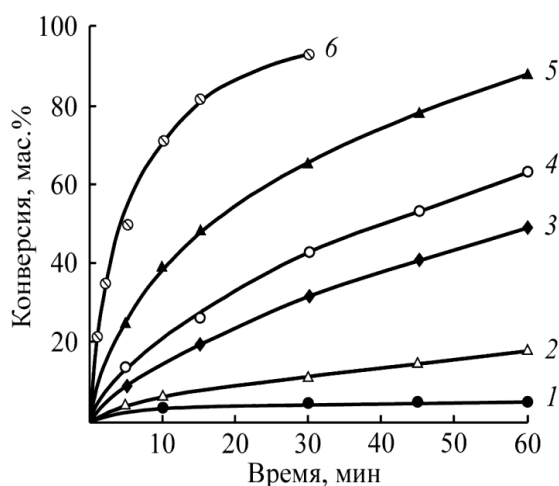


Рисунок 1.7 – Конверсионные зависимости пентадиена-1,3 от времени полимеризации при мольных соотношениях $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ к TiCl_4 , равных 0 (1), 1,0 (2), 5,0 (3), 10,0 (4), 20,0 (5), и 340,0 (6) по данным работы [37].

Из данных рис. 1.7 видно, что значительный рост скорости полимеризации обусловлен увеличением мольного соотношения *трет*-бутилхлорида к TiCl_4 . Помимо этого, при соотношении компонентов каталитической системы – *трет*-бутилхлорида к тетрахлориду титана от 1.0 до 340.0 был получен совершенно растворимый полимер во всем диапазоне конверсий пентадиена-1,3 (табл. 1.19).

Таблица 1.19 – Результаты катионной полимеризации пентадиена-1,3 при различном мольном соотношении компонентов каталитической системы TiCl_4 – $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ по данным работы [37].

$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ TiCl_4	Время, мин.	Выход, мас. %	НФ, мас. %	M_n , Г/МОЛЬ	M_w , Г/МОЛЬ	M_w/M_n
0	60	5,2	0	4,6	53,0	11,5
	720	29,4	5,8	3,9	227,1	58,2
	1440	48,8	10,2	4,1	1488,9	363,1
1,0	60	17,3	0	3,0	216,5	72,2
	120	29,1	0	3,3	431,5	130,8
	1440	72,2	0	3,5	695,8	198,8
5,0	15	19,0	0	3,0	128,3	42,8
	30	32,3	0	3,1	275,0	88,7
	60	49,9	0	3,0	510,3	170,0
	180	73,6	0	3,0	624,9	208,3
	1440	96,9	0	2,8	855,3	305,5
20,0	4	20,5	0	2,6	54,7	21,0
	10	37,3	0	2,6	82,8	31,9
	20	56,5	0	2,7	147,4	54,6
	120	99,5	0	2,7	197,3	73,1
340,0	1	20,9	0	2,6	45,8	17,6
	5	47,9	0	2,3	84,7	36,8
	15	82,2	0	2,4	153,5	64,0
	30	99,8	0	2,5	164,7	65,9

На основании данных ^{13}C ЯМР-спектров в работе [37] известно, что ненасыщенная часть цепи поли-1,3-пентадиена состояла из 1,4-*транс*-звеньев регулярного типа присоединения [37]. При этом независимо от температуры процесса и конверсии мономера количественное содержание данных звеньев в цепи поли-1,3-пентадиена находилось на уровне 50–54 мол.%. Кроме того,

установлено, что в макромолекулах поли-1,3-пентадиена присутствовали начальные *трет*-бутильные и концевые хлорсодержащие группы [37].

Процесс получения поли-1,3-пентадиена при использовании комплексной каталитической системы на основе $AlCl_3$ – комплекса Густавсона исследовалась в работе [38]. Данный комплекс был получен при пропускании безводного HCl через суспензию $AlCl_3$ в *m*-ксилоле. Высокая скорость процесса была отмечена лишь на начальном участке процесса, далее было отмечено резкое снижение скорости полимеризации. Такое резкое понижение скорости полимеризации связано с возникновением реакции передачи активного центра одной макромолекулы на двойную связь другой, что приводило к их дезактивации. Наличие нерастворимой фракции в составе поли-1,3-пентадиена было отмечено при исходной концентрации пентадиена-1,3 в размере 2.0-6.0 моль/л и конверсии мономера наравне 65 мас.%. Однако при концентрации мономера 2.0 моль/л и температуре +20 °C был синтезирован полностью растворимый поли-1,3-пентадиен. Что говорит в первую очередь о подавлении реакции передачи растущей цепи при повышении температуры полимеризации. При исходной концентрации пентадиена-1,3 равной 4.0 моль/л и температуре процесса – 40 °C был получен полностью растворимый поли-1,3-пентадиен, в то время как при +20 °C и конверсии пентадиена-1,3 на уровне 93.8 мас.% содержание НФ в полимере составляло всего 1.6 мас.%. При этом структура поли-1,3-пентадиена включала преимущественно 1,4-*транс*-звенья различного типа присоединения – «голова-хвост» (48-50 мол.%) и «хвост-хвост» (10-11 мол.%), и 1,4-*транс*-звеньев, присоединенные к 1,2-звеньям пентадиена-1,3 (10-11 мол.%) [38].

В таблице 1.20 приведены сводные литературные данные по изменению физико-химических параметров получаемого поли-1,3-пентадиена в зависимости от используемых каталитических систем. Из данных в табл. 1.20 видно, что во всех случаях температура плавления полученных олигомеров находилась в интервале от –35 °C до –25 °C, что не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к современным алифатическим углеводородным смолам, имеющим температуру плавления на уровне 50-60 °C [2]. По-видимому, такие

низкие температуры получаемых полимеров пентадиена-1,3 связаны с относительно высокой ненасыщенностью этих полимеров, которая находилась на уровне 59-92 мол.% (табл. 1.20).

Таблица 1.20 – Температура плавления ($T_{п}$) и ненасыщенность (Н) поли-1,3-пентадиена, синтезированного под действием разных каталитических систем [33, 37-43].

Каталитическая система	$T_{п}$, °C	Н, мол.%	Библиография статей
$TiCl_4 - H_2O$	-30 ± 5	65 – 76	[39]
$TiCl_4 - CCl_3COOH$	-28 ± 5	70 – 85	[34]
$TiCl_4 - CF_3COOH$	-28 ± 5	70 – 85	[40]
$TiCl_4 - (CH_3)_3CCl$	-32 ± 5	70 – 92	[41]
Комплекс Густавсона ($AlCl_3 \cdot \text{ксилол} \cdot 0.5 HCl$)	-25 ± 2	59 – 75	[38]
$VOCl_3$	-28 ± 5	60 – 80	[42]
$VOCl_3 - CCl_3COOH$	–	62 – 82	
$VOCl_3 - (CH_3)_3CCl$	–	65 – 85	
$ZnCl_2 - CCl_3COOH$	-32 ± 5	70 – 90	[33]
$ZnBr_2 - (CH_3)_3CCl$	-32 ± 5	70 – 85	
$ZnBr_2 - H_2O$	–	65 – 80	
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2 - ТХК$	-35 ± 5	65 – 92	[37]

В этой связи использование пентадиена-1,3 в качестве исходного мономера для получения твердых алифатических углеводородных смол, по-видимому, является невозможным. Другим недостатком этого мономера является его ограниченный выпуск, так объем производства не превышает 2000 тонн в год.

1.4.2 Катионная полимеризация бутадиена-1,3

Бутадиен-1,3 представляет собой мономер, получаемый различными методами. Данный мономер широко используется для производства синтетических каучуков методами анионной и стереоспецифической

полимеризациями. Для получения поли-1,3-бутадиенов методом катионной полимеризации применяются различные каталитические системы на основе следующих кислот Льюиса: BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 и другие в сочетании с различными протонодонорными соединениями [43-47]. В результате реакции образуются низкомолекулярные полимеры с пониженной ненасыщенностью. В ряде случаев полимеры бутадиена-1,3 содержали в своем составе нерастворимую фракцию (НФ), содержание которой с ростом выхода увеличивалось [7, 44-46]. Скорость полимеризации 1,3-бутадиена возрастала при использовании алифатических растворителей по сравнению с ароматическими или хлорсодержащими растворителями. Кроме того, такая замена растворителей позволяла получать растворимые полимеры бутадиена-1,3 [44, 46]. Из данных работ [44, 46] видно, что замена кислот Льюиса в иницилирующих системах и смена условий процесса полимеризации не оказывает существенного влияния на строение полимерной цепи полибутадиена.

В патенте [43] авторами работы описывался процесс получения катионного поли-1,3-бутадиена под действием каталитической системы $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$. Процесс получения данных полимеров бутадиена-1,3 протекал с низкой скоростью. При этом, синтезированные полимеры применяли в дальнейшем в лакокрасочной промышленности для покрытия металлических банок [43]. Полученный полимер представлял собой вязкую смолу, которая проявляла пленкообразующие свойства в присутствии сиккативов. Сведения о получении полимеров бутадиена-1,3 с высокой температурой размягчения в литературе отсутствуют.

1.4.3 Катионная полимеризация изопрена

Другим крупнотоннажным мономером, который можно использовать для получения полимерных продуктов, близких по своим характеристикам к алифатическим углеводородным смолам, является изопрен. Данный мономер получают на ряде заводов методами двустадийного дегидрирования изопентана и конденсации изобутилена и формальдегида. Объем производства изопрена в

конце прошлого века находился на уровне 1000000 тонн в год [48]. В настоящее время, в связи с падением цен на полиизопреновые каучуки, на ряде заводов мощности по производству этого мономера являются не полностью загруженными. Соответственно, использование данного мономера в качестве исходного сырья для получения полимерных продуктов является перспективным.

За последнее десятилетие количество работ по катионной полимеризации изопрена значительно увеличилось [7, 40, 47-72]. Это связано с поиском новых способов синтеза полностью растворимых полимеров изопрена с контролируемыми молекулярными характеристиками.

Авторами работы [49] изучался процесс полимеров изопрена при применении каталитической системы $TiCl_4$ -трихлоруксусная кислота. Установлено, что с увеличением конверсии мономера скорость реакции полимеризации существенно понижалась (табл. 1.21).

Таблица 1.21 – Результаты катионной полимеризации изопрена при различной исходной концентрации мономера ($[C_5H_8]$), по данным работы [49].

$[C_5H_8]$, моль/л	Время, мин	Выход, мас.%	НФ, мас.%	Молекулярные параметры	
				$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
1.0	0.5	49.8	0	5.2	2.1
	10	64.8	0	7.1	2.2
	60	76.5	0	10.1	2.5
	1440	98.1	0	14.4	3.6
2.0	0.5	46.1	0	8.7	2.6
	6	57.3	0	17.1	4.2
	120	78.4	0	100.3	15.1
	1440	98.6	0	530.4	75.7
4.0	0.5	36.7	0	27.6	6.1
	5.0	49.1	0	387.1	40.6
	9.0	54.1	43.3	350.7	41.2
	120.0	98.1	75.3	15.4	8.7
6.0	0.5	30.4	0	79.2	16.1
	5.0	39.5	0	306.3	53.7
	25.0	53.2	66.2	24.1	7.2
	1140.0	99.0	88.2	12.9	7.2

При начальной концентрации изопрена, равной 1.0 моль/л, в ходе процесса катионной полимеризации получали полностью растворимый полимер с низкими показателями молекулярных параметров полимера (табл. 1.21). Однако при увеличении начальной концентрации мономера с 2.0 до 6.0 моль/л наблюдалось резкое увеличение значений среднemasсовой молекулярной массы и полидисперсности полиизопрена (табл. 1.21). Из данных табл. 1.21 видно, что формирование НФ в полимерах изопрена возникало только при высоких концентрациях и конверсиях мономера. Хроматограммы полимеров изопрена, полученных при различной конверсии изопрена, изображены на рис. 1.8.

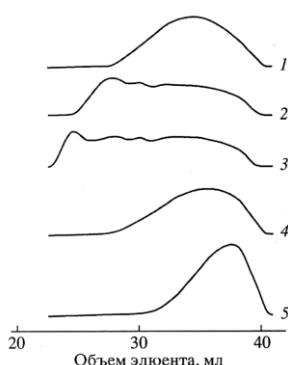


Рисунок 1.8 – Хроматограммы полиизопрена, синтезированного при использовании каталитической системы $TiCl_4$ –трихлоруксусная кислота, при конверсиях мономера 20.5 (1), 30.6 (2), 33.2 (3), 45.1 (4) и 61.0 мас.% (5) по данным работы [49].

Из данных рис. 1.8 видно, что кривая ММР (1) при конверсии изопрена в размере 20.5 мас.% характеризовалась мономодальным видом, что говорит, в первую очередь, об отсутствии высокомолекулярной фракции в полимере. С увеличением конверсии изопрена в полимере отмечалось формирование и рост доли высокомолекулярной фракции (рис. 1.8, хроматограммы 2 и 3), а при более высоких значениях конверсии в составе полимера образовывалась нерастворимая фракция и, вследствие чего, кривые молекулярно-массового распределения полиизопрена становились мономодальными (рис. 1.8, хроматограммы 4 и 5, табл. 1.21). Такая зависимость связана с возникновением в процессе полимеризации реакции сшивки наиболее высокомолекулярных макромолекул полиизопрена.

На следующем этапе авторами работы [50] было исследовано влияние температуры на процесс получения полиизопрена в присутствии иницирующей системы $TiCl_4$ -трихлоруксусная кислота. Так, при разной температуре процесса было отмечено резкий рост значений молекулярных параметров полимера (табл. 1.22).

Таблица 1.22 – Результаты катионной полимеризации изопрена при различной температуре процесса по данным работы [50].

Т, °С	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	34.2	0	3.6	7.5	2.1
	39.3	0	3.8	13.2	3.4
	71.8	0	5.2	63.6	12.2
	94.2	0	6.8	413.0	61.2
+40	34.0	0	5.1	8.2	1.6
	37.5	0	5.2	15.7	3.0
	55.5	0	5.4	313.3	57.6
	60.3	0	4.8	1576.0	327.5
	96.7	62.2	3.2	19.5	6.1
-20	33.2	0	4.8	86.1	18.0
	40.1	0	5.8	653.2	113.3
	41.2	48.0	4.3	198.2	46.6
	47.5	78.4	2.9	16.0	5.5
-40	30.7	0	5.1	134.2	26.2
	32.5	0	6.5	1201.1	184.3
	34.5	64.0	3.6	97.6	27.3
	45.1	71.2	3.3	17.1	5.2

Как и в работе [49], значения M_w во всех образцах увеличивались скачкообразно, что говорит о формировании в полиизопрене разветвленной ВМФ (табл. 1.22). При этом, при понижении температуры процесса наблюдалось образование нерастворимой фракции в составе полиизопрена, что в результате привело к резкому уменьшению значений средних молекулярных масс (табл. 1.22). Такие изменения молекулярных параметров, скорее всего, напрямую говорят о протекании реакции передачи растущей цепи на полимер. По данным работы [50], такая реакция приводила сначала к формированию разветвленных высокомолекулярных макромолекул, часть которых затем

сшивалась между собой, что способствовало образованию нерастворимой фракции.

С использованием метода ЯМР-спектроскопии высокого разрешения в работе [51] была более детально исследована структура полимера изопрена, синтезированного при использовании системы $TiCl_4$ –трихлоруксусная кислота. Основу полимерной цепи полиизопрена составляли 1,4-*транс*-звенья разного типа присоединения: регулярного –и инверсного (схема 1.1).

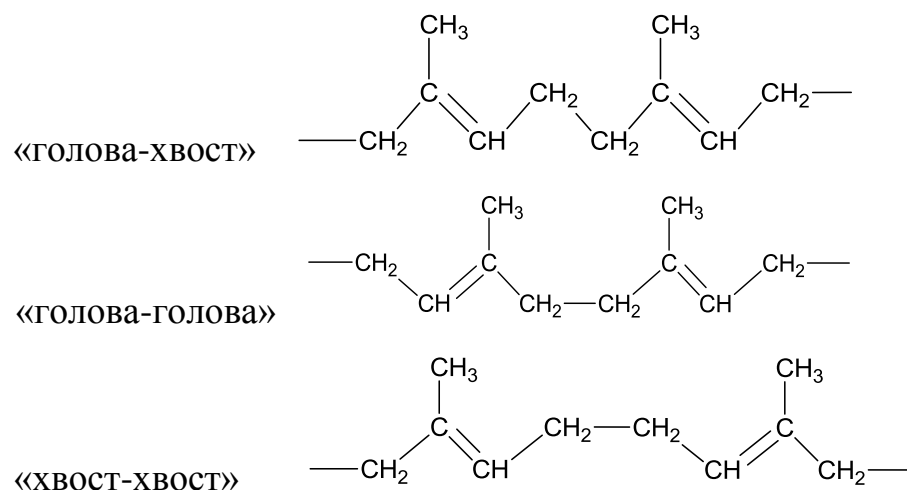


Схема 1.1 – Типы присоединения 1,4-*транс*-звеньев в катионном полиизопрене, по данным работы [51].

Помимо 1,4-*транс*-звеньев в составе полимерной цепи полиизопрена было обнаружено небольшое количество 1,2- и 3,4-звеньев (схема 1.2).

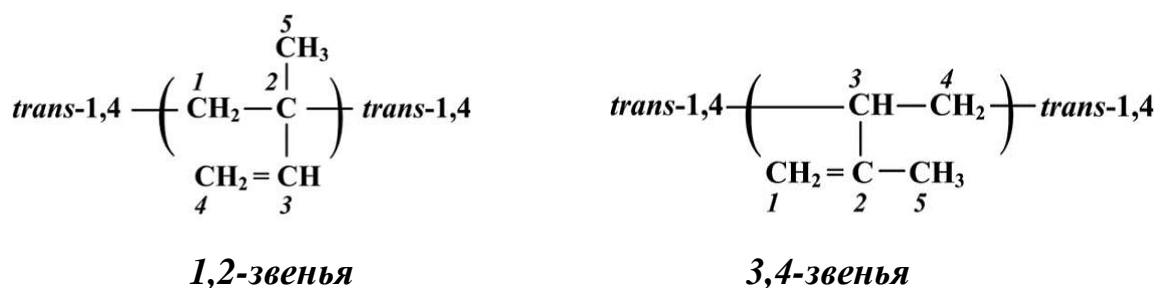


Схема 1.2 – Структуры 1,2 и 3,4-звеньев в катионном полиизопрене, по данным работы [51].

При этом в структуре полиизопрена полностью отсутствовали 1,4-*цис*-звенья, а ненасыщенность полиизопрена составляла 72 мас.% от теоретической [51].

Авторами работы [52] был изучен процесс получения «катионного» полиизопрена с использованием каталитических систем $TiCl_4$ -ДМАС или $VF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ -ДМАС. Автором работы [52] был изучен. Структура цепи полиизопрена, полученного при использовании системы $VF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ -ДМАС, определялась методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии высокого разрешения (рис. 1.9).

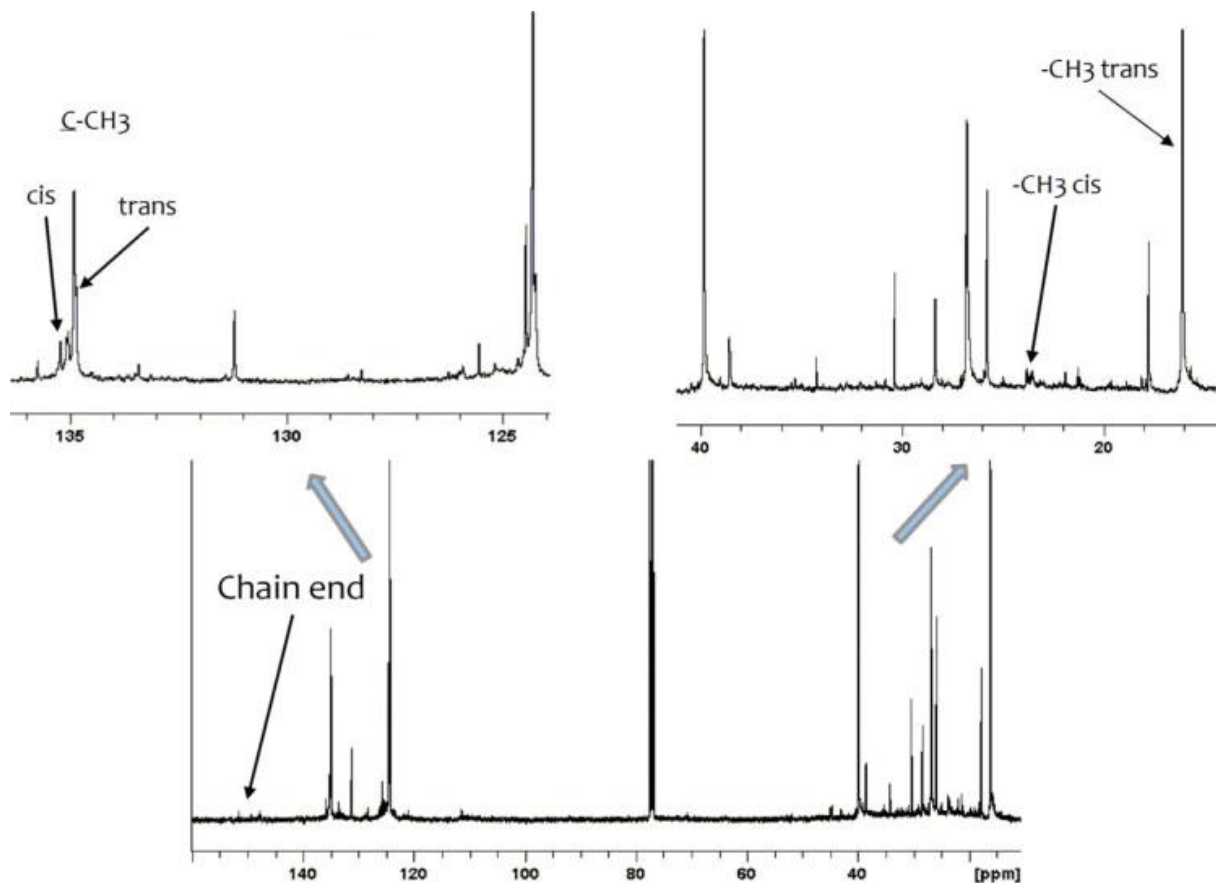


Рисунок 1.9 – ^{13}C ЯМР-спектры полиизопрена, синтезированного в присутствии каталитической системы $VF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ -ДМАС, по данным работы [52].

Основу ненасыщенной части полимерной цепи составляли 1,4-*транс*-звенья полиизопрена [52]. Кроме того, в микроструктуре полимера были обнаружены 1,4-*цис*-звеньев. Сигналы в области 16-40 м.д. на ^{13}C ЯМР-спектрах полиизопрена говорят о возможном присутствии циклических структур в микроструктуре полиизопрена (рис. 1.9). Для нахождения структуры и количественного содержания концевых групп в макромолекулах полиизопрена применяли метод MALDI-TOF масс-спектроскопии (рис. 1.10).

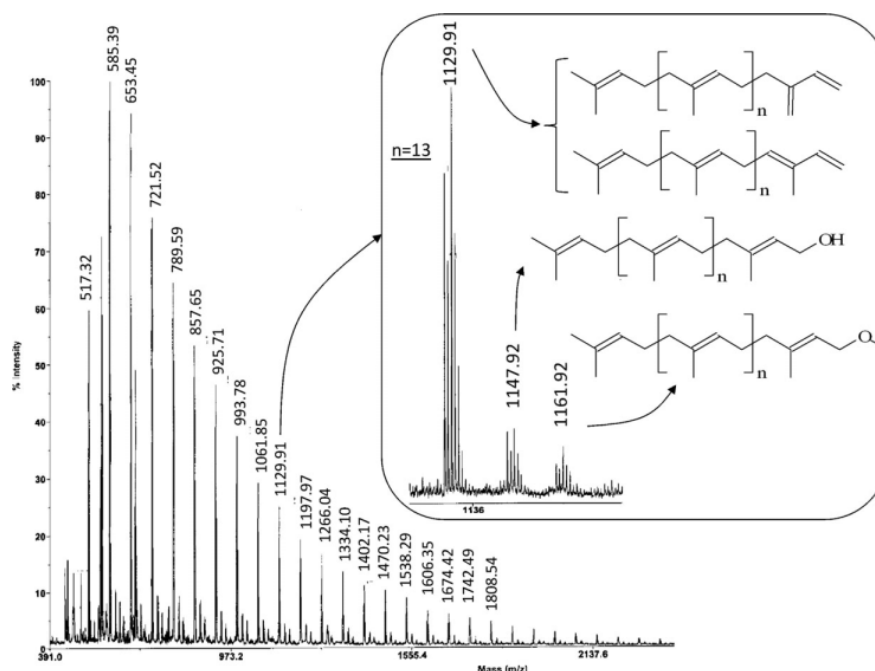


Рисунок 1.10 – MALDI-TOF масс-спектр полиизопрена, по данным работы [52].

На рис. 1.10 видно, что начальные звенья цепи полиизопрена представляют собой диметилаллильные группы, которые присоединены к 1,4-*транс*-звену изопрена.

Процесс получения полиизопрена при использовании окситрихлорида ванадия (VOCl_3) исследовался авторами работы [53]. Установлено, что процесс катионной полимеризации без добавки в реакционную массу инициаторов проходил с высокой скоростью (рис. 1.11, зависимость 1).

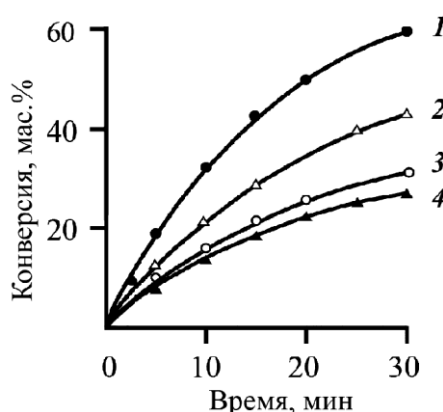


Рисунок 1.11 – Зависимость конверсии изопрена от времени полимеризации при мольном соотношении CCl_3COOH к VOCl_3 равном: 0 (1), 1 (2), 3 (3) и 5 (4) по данным работы [53].

В данном случае в работе [53] было предположено, что иницирующими агентами реакции являются примеси воды и других кислородсодержащих

соединений в макроколичествах, которые нельзя удалить из исходных реагентов даже при самой тщательной очистке. Добавка инициатора полимеризации – трихлоруксусной кислоты приводит в дальнейшем к значительному уменьшению скорости процесса (рис. 1.11, зависимости 2-4). В этом и заключалось существенное отличие использования каталитической системы на основе VOCl_3 от систем галогенидов титана.

Помимо кинетических особенностей процесса, в работе [53] изучалось действие температуры на молекулярные параметры синтезируемых полимеров. В качестве каталитической системы использующей в данной работе [53] являлась VOCl_3 –трихлоруксусная кислота (табл. 1.23).

Таблица 1.23 – Зависимость конверсии мономера, содержания НФ и молекулярных параметров полиизопрена от температуры процесса (Т), по данным работы [53].

Т, °С	Конверсия мономера, мас. %	НФ, мас. %	Молекулярные параметры		
			$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
+40	10.2	0	3.6	14.2	4.1
	22.2	0	5.3	61.3	11.7
	52.5	0	5.4	259.5	49.1
	88.4	0	5.6	469.6	85.3
+20	5.8	0	4.5	21.8	4.7
	15.3	0	4.7	81.1	17.1
	41.1	0	6.0	499.2	81.8
	72.3	13.5	5.1	>1000	>192.2
	87.4	55.7	4.7	951.2	206.6
–20	16.8	0	5.3	224.3	41.5
	31.8	0	5.7	>1000	>147.2
	45.1	0	7.1	>1000	>138.8
	51.4	17.3	6.7	327.3	47.6
	62.3	71.6	4.3	201.2	45.7
–75	4.8	0	7.7	>1000	>128.1
	12.7	13.0	6.1	635.6	102.6
	18.8	44.5	5.2	21.7	4.3
	21.4	88.4	4.1	9.2	2.2

Так, отмечалось скачкообразное увеличение значений средних молекулярных масс полимера при понижении температуры с +40 до –75 °С (табл. 1.23). Помимо этого, в

нескольких случаях наблюдалось образование в составе синтезированного полимера нерастворимой фракции (табл. 1.23).

Помимо каталитических систем на основе $TiCl_4$, $VOCl_3$ в процессе получения полиизопрена использовали катализаторы на основе органических соединений бора [54]. Сначала процесс полимеризации проводили под действием $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ без добавки протонодонорного инициатора (табл. 1.24). [54].

Таблица 1.24 – Результаты катионной полимеризации изопрена при различном мольном соотношении CCl_3COOH к $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ по данным работы [54]. Условия полимеризации: $[C_5H_8] = 4.0$ моль/л, $[BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $+20$ °С, хлористый метилен.

CCl_3COOH $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	Время, мин	Конверсия, мас. %	Молекулярные параметры РФ		
			$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
1.0	0.5	32.8	0.5	1.8	3.3
	5.0	70.3	0.8	2.2	3.4
	30.0	92.7	0.7	2.7	3.4
2.0	0.5	25.7	0.7	2.6	3.2
	5.0	46.4	0.7	2.7	3.4
	30.0	71.3	0.8	3.1	3.2
	300.0	94.2	1.1	3.8	3.8
4.0	0.5	18.1	0.7	2.4	2.8
	120.0	65.1	1.1	4.0	4.2
	300.0	72.1	1.3	5.2	4.5
	720.0	94.7	1.7	13.5	8.4
6.0	0.5	12.3	1.1	3.3	3.1
	30.0	40.7	1.4	5.8	4.4
	90.0	52.3	1.6	7.8	5.1
	300.0	66.3	1.8	16.1	8.3
	1440.0	97.3	90.6	3.3	26.7
8.0	0.5	5.8	0.8	2.8	3.1
	30.0	21.1	1.2	3.6	3.3
	480.0	49.8	1.6	10.7	7.3
	1440.0	59.9	2.1	42.7	21.2
	4320.0	77.6	2.2	102.4	44.6

При этом во всех случаях в составе полученного полимера отсутствовала НФ. Скорость процесса при этом увеличивалась с ростом концентрации трихлоруксусной кислоты в реакционной массе. На основании данных

хроматограмм полиизопрена, представленных на рис. 1.12, был сделан вывод, что при низких значениях конверсии мономера кривая ММР имеет мономодальный вид, однако при повышении конверсии кривая приобретала бимодальный вид.

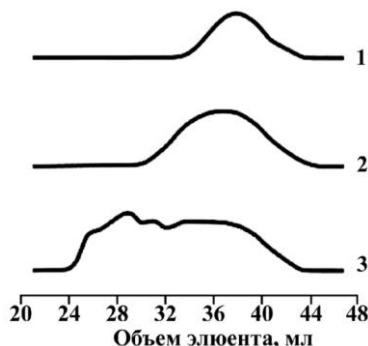


Рисунок 1.12 – Хроматограммы полиизопрена, синтезированного в среде хлористого метилена при конверсии мономера 5.9 (1), 58.5 (2), 92.4 (3) мас.% по данным работы [54]. Условия полимеризации: $[\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] = 1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{C}_5\text{H}_8] = 4.0$ моль/л, $+20$ °С.

Введение в реакционную массу трихлоруксусной кислоты обеспечивало заметное уменьшение значений молекулярных масс полиизопрена (табл. 1.24) [54].

Варьирование природы борсодержащего соединения в системе приводило к изменению параметров процесса полимеризации изопрена. Так, процесс получения полиизопрена на системе $\text{B}(\text{C}_5\text{F}_6)_3$ –1-(4-метоксифенил)этанол 1-(4-МОФЭ) проводили при использовании разных растворителей в два этапа: быстро и медленно (рис. 1.13, табл. 1.25) [55]. Как видно из данных рис. 1.13, при малых конверсиях изопрена (до уровня значений 15-20 мас.%) реакция протекала с чрезвычайно высокой скоростью при любых температурах процесса. Далее реакция замедлялась и в конечном итоге практически прекращалась [55]. При этом увеличению ненасыщенности полимера наблюдалось при понижении температуры процесса.

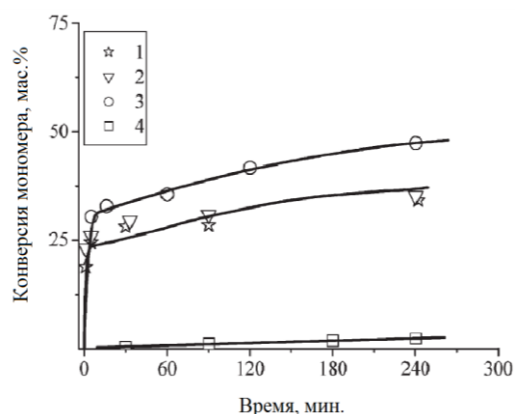


Рисунок 1.13 – Зависимость конверсии мономера от продолжительности процесса полимеризации при различной температуре: +20 °C (1), +10 °C (2), –30 °C (3), –60 °C (4) по данным работы [55]. Условия полимеризации: [1-(4-МОФЭ)] = $1.1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[V(C_6F_5)_3]$ = $2.3 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[C_5H_8]$ = 1.67 моль/л; хлористый метилен,

Таблица 1.25 – Результаты катионной полимеризации изопрена под действием системы $V(C_6F_5)_3/1-(4МОФЭ)$ в различных растворителях по данным работы [55]. Условия полимеризации: $[V(C_6F_5)_3]$ = $2.3 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[C_5H_8]$ = 1.67 моль/л; [1-(4МОФЭ)] = $1.1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_{\text{растворителя}}$ (α, α, α -трифтортолуол – ТФТ или CH_2Cl_2) = 5 мл. Температура –30 °C.

Растворитель	Время, мин.	Выход, мас.%	1,4-транс-звенья, мол.%	Н, мол.%
α, α, α -трифтортолуол ^а	30	8	92.7	82
α, α, α -трифтортолуол	2	84	93.2	64
α, α, α -трифтортолуол ^а	120	24	92.4	85
α, α, α -трифтортолуол ^б	360	25	92.4	86
дихлорметан	360	32	94.1	73
дихлорметан	15	13	93.3	72
дихлорметан ^в	30	12	94.2	73
дихлорметан ^г	30	37	93.6	64
Суспензированный р-р ^д	138	52	96.3	98
Дисперсионный р-р ^д	142	36	96.1	96
Эмульсионный р-р ^д	141	31	96.8	98

^а $[V(C_6F_5)_3]$ = $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, ^б[1-(4МОФЭ)] = $2.3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, ^в $[C_5H_8]$ = 3.35 моль/л, ^г $[C_5H_8]$ = 0.8 моль/л, ^д Условия полимеризации: $[C_5H_8]$ = 1.72 моль/л, $[V(C_6F_5)_3]$ = $4.7 \cdot 10^{-2}$ моль/л, [1-(4МОФЭ)] = $1.86 \cdot 10^{-1}$ моль/л, +20 °C.

Самые высокие показатели выхода были отмечены при использовании α, α, α -трифтортолуола в качестве растворителя процесса. Так, за 2 минуты процесса выход полимера составлял 84 мас.% (табл. 1.25). Изменение фазового состояния

реакционной смеси позволяло получать полиизопрен с ненасыщенностью на уровне 98-99 мол.% (табл. 1.25). Из данных табл. 1.26 видно, что во всех образцах основу полимерной цепи полиизопрена составляли 1,4-*транс*-звенья с разным типом присоединения.

Авторами работы [56] рассматривался процесс получения катионного полиизопрена при использовании каталитических систем $V(C_6H_5)_3$ -производные диметилаллила. В качестве таких производных используют следующие соединения в ряду: 3-метилбутен-3-ол-1 (1), 1-ацетил-3-метилбутен-2 (2), 1-бром-3-метилбутен-2 (3), 1-хлор-3-метилбутен-2 (4). Так, скорость полимеризации при использовании инициаторов процесса в такой последовательности уменьшалась в таком же порядке (рис. 1.14).

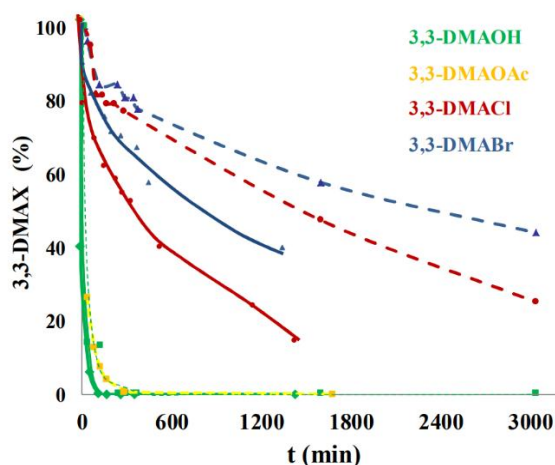


Рисунок 1.14 – Зависимость содержания производных диметилаллила от времени полимеризации по данным работы [56]. Условия полимеризации: 3,3-DMAX/ $V(C_6F_5)_3$ = 1/2, [3,3-DMAX] = 0.027 моль/л, температура процесса +20 °С, хлористый метилен.

По данным эксперимента при применении инициаторов в реакции катионной полимеризации в ряду: 3-метилбутен-3-ол-1, 1-ацетил-3-метил-бутен-2, 1-хлор-3-метилбутен-2, 1-бром-3-метилбутен-2, содержание НФ в полиизопрене и его средние молекулярные массы увеличиваются (табл. 1.26).

Таблица 1.26 – Результаты катионной полимеризации изопрена при использовании различных производных 3,3-диметилаллила в качестве

инициаторов процесса, по данным работы [56]. Условия полимеризации: [3,3-DMAX] = $2.7 \cdot 10^{-2}$ моль/л, +20 °С, хлористый метилен.

3,3-DMAX	Время, час	Выход, мас. %	НФ, мас. %	M_n , г/моль	M_w/M_n	Н, мол. %
ОН	24	100	5	2300	4.5	27
ОАс	24	100	10	3870	11.4	24
Br	8	100	70	гель	-	17
Cl	1	100	60	10960	17.8	21

Из данных табл. 1.26 видно, что при использовании любых производных 3,3-диметилаллила наблюдалось образование полимеров с невысокими значениями ненасыщенности. Основу полимерной цепи при этом составляли 1,4-*транс*-звенья с регулярным и инверсным типами присоединения.

Процесс получения полиизопрена в присутствии катионных иницирующих систем на основе $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ или ZnI_2 исследовался в работе [57]. В качестве инициатора полимеризации использовали трихлоруксусную кислоту (рис 1.15).

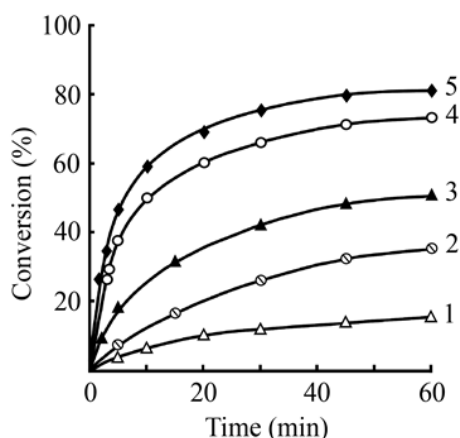


Рисунок 1.15 – Зависимость конверсии изопрена от времени полимеризации при мольных соотношениях компонентов CCl_3COOH к $ZnBr_2$ 0.5 (1); 2.0 (2); 5.0 (3); 10.0 (4); 20.0 (5), по данным работы [57].

Все полученные полимеры являлись полностью растворимыми низкомолекулярными смолами. Увеличение мольного соотношения трихлоруксусной кислоты к $ZnBr_2$ приводило к увеличению значений выхода полиизопрена (рис. 1.15). При этом ненасыщенность полимера уменьшалась с увеличением температуры процесса. Значения ненасыщенности синтезированных полимеров находились в размере 49-73 мол. % (табл. 1.27).

Таблица 1.27– Зависимость конверсии мономера, содержания структурных звеньев и ненасыщенности (Н) полиизопрена от температуры процесса по данным работы [57]. Условия полимеризации: $[C_5H_8] = 2.0$ моль/л, $[CCl_3COOH] = 5.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[ZnX_2] = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

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

^a $[(C_2H_5)_2O] = 3.9 \cdot 10^{-2}$ моль/л для ZnCl₂, ^b $[(C_2H_5)_2O] = 4.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л для ZnBr₂.

Как видно в табл. 1.27, основной структурой полимерной цепи в полиизопрене являлись 1,4-*транс*-звенья регулярного типа присоединения. Кроме того, в структуре синтезированного полимера присутствовали 1,4-*транс*-звеньев с инверсными типами присоединения.

Влияние 2-циклогексилиденэтанола (C₈H₁₄O) на процесс получения полиизопрена при использовании системы на основе В(C₆F₅)₃ изучалось авторами работы [58]. Скорость реакции полимеризации изопрена значительно уменьшалась при понижении температуры (табл. 1.28).

Таблица 1.28 – Результаты катионной полимеризации изопрена, синтезированного на каталитической системе В(C₆F₅)₃–C₈H₁₄O по данным работы [58].

Температура, °С	Время, час	Выход, мас. %	M_n , г/моль	M_w/M_n	H , мол. %
+20	24	60	1740	1.5	59
-30	72	10	1800	1.6	73
-50	168	<5	–	–	–

Так, за 72 часа при температуре $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ получали полиизопрен с выходом на уровне 10 мас. % (табл. 1.28). С понижением температуры среднечисленные молекулярные массы и полидисперсность полимера возрастали так же, как и его ненасыщенность (табл. 1.28). Результаты варьирования концентрации исходного мономера и полярности растворителя при температуре $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ представлены в табл. 1.29.

Таблица 1.29 – Результаты катионной полимеризации изопрена на каталитической системе $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ при разной концентрации мономера по данным работы [58]. Условия полимеризации: время полимеризации – 72 часа, температура процесса $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{C}_5\text{H}_8/\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O} = 75/1/2$.

$\text{CH}_2\text{Cl}_2/$ $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	$[\text{C}_5\text{H}_8]$, моль/л	Выход, мас. %	aM_n , г/моль	$^aM_w/M_n$	bH , мол. %
100/0	2	10	1800	1.6	73
100/0	5	8	3700	2.6	76
100/0	2	4	1000	1.4	76
75/25	2	4	2360	1.6	60

Как видно из данных табл. 1.29, значительное повышение концентрации изопрена в реакционной массе обеспечили получение полимеров изопрена с более высокими значениями молекулярных параметров, а также ненасыщенности. При этом выход полимера при концентрации изопрена – 5 моль/л составлял всего лишь 8 мас. % (табл. 1.29). Основу полимерной цепи полимера представляли 1,4-*транс*-звенья регулярного и инверсного типов присоединения (рис. 1.16, рис. 1.17).

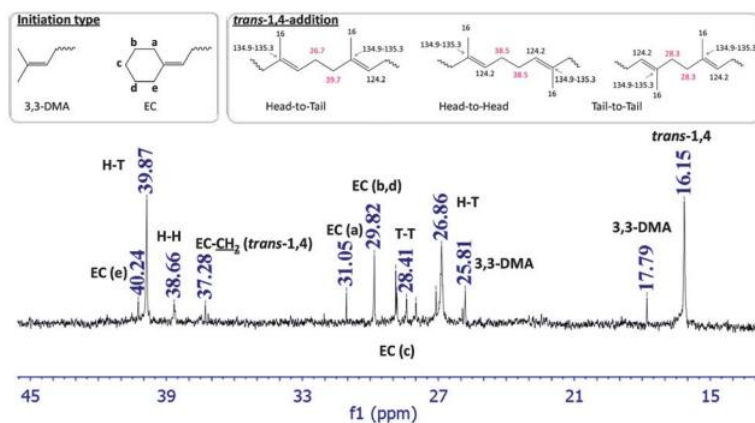


Рисунок 1.16 – Алифатическая область ^{13}C ЯМР-спектра полиизопрена по данным работы [58].

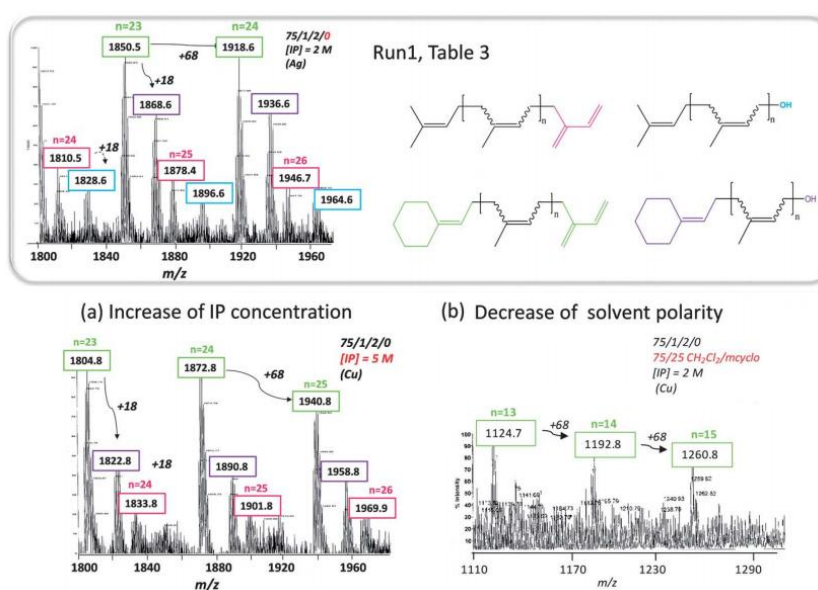


Рисунок 1.17 – Спектры MALDI-TOF полиизопрена при влиянии концентрации мономера (а) и влиянии полярности растворителя (б) (для получения спектров а и б использовались соли меди) по данным работы [58].

На рис. 1.16 видно, что начальными звеньями являются циклогексилиденовые группы, а концевыми звеньями полимерной цепи изопрена – гидроксильные группы.

Процесс полимеризации изопрена на системе $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ и $\text{TiCl}_4\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, проводился в среде полярных растворителей [59]. Высокая скорость процесса была отмечена лишь при температуре $+20^\circ\text{C}$. В качестве продуктов реакции получили низкомолекулярные полимеры изопрена с низкими значениями молекулярных параметров. Структура полиизопрена включала 1,4-*транс*-звенья с разными типами присоединения. Несмотря на

наличие в реакционной системе «ловушек» протонов (2,6-трет-бутилпиридина), ненасыщенность в ходе процесса полимеризации значительно понижалась, что говорит об образовании высокомолекулярных разветвленных структур полимера. Это происходит, по мнению авторов публикации [59], в результате протекания реакции внутримолекулярной циклизации. В ходе процесса получения полиизопрена в присутствии системы TiCl_4 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ при низких значениях температуры процесса приводит к получению смол с высокими показателями молекулярных параметров полимера и низкими значениями его ненасыщенности. Как отмечено в работе [59], это связано с реакцией внутримолекулярной циклизации и формированием циклических структур в полимере.

Таким образом, из вышеизложенных данных публикаций можно сделать вывод, что для осуществления процесса катионной полимеризации изопрена используют разнообразные кислоты Льюиса: TiCl_4 , SnCl_4 , AlCl_3 , BF_3 , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ и т.д, которые обычно применяют в сочетании с различными протонодонорными соединениями. При этом процесс полимеризации изопрена на таких системах является нестационарным и скорость такого процесса увеличивается с повышением температуры. Полимеры изопрена, полученные на всех рассмотренных каталитических системах, характеризуются высокими показателями молекулярных параметров полимера. Также отмечено, что при глубоких конверсиях мономера в составе полимера может формироваться нерастворимая сшитая фракция.

На основании вышеизложенных литературных данных можно сделать вывод, что самыми лучшими иницирующими системами являются системы на основе TiCl_4 . Так тетрахлорид титана представляет собой жидкость с температурой кипения равной $136.4\text{ }^\circ\text{C}$, вследствие чего её технически легко дозировать при промышленном производстве. Недостатком же её использования является проблематичное контролирование молекулярных характеристик полиизопрена в процессе катионной полимеризации. В результате чего одна из наиболее важных проблем – это синтез полностью

растворимых полимеров изопрена с оптимальными молекулярными характеристиками.

В ряде работ отмечается, что при определенных условиях получения катионной полимеризации изопрена образующийся полимер характеризуется относительно высокой температурой плавления и размягчения. Так как значения ненасыщенности полиизопрена гораздо ниже по сравнению с полимерами пентадиена-1,3 и бутадиена-1,3, полученными методом катионной полимеризации. Таким образом, изопрен является наиболее перспективным сопряженным диеном для разработки процесса получения твердых алифатических смол, аналогичных по физико-химическим свойствам смолам, промышленно производимым из пиролизной C₅-фракции.

В настоящее время, в связи с падением цен на полиизопреновые каучуки, на ряде заводов мощности по производству этого мономера являются не полностью загруженными. Соответственно, использование данного мономера в качестве исходного сырья для получения полимерных продуктов является перспективным.

В связи с вышеуказанными фактами поиск новых каталитических систем на основе TiCl₄ является актуальным и своевременным.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные вещества

В работе использовали 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$) производства ООО «СИБУР Тольятти» (г. Тольятти), содержание основного компонента составляет 99.2 мас.%, а также присутствуют примеси 2-метилбутена-2, 2-метилбутена-1, 3-метилбутена-1 и насыщенные углеводороды в количестве 0.3 мас.%, 0.1мас.%, 0.2мас.% и 0.2 мас.%, соответственно. Количество микропримесей в 2-метилбутадиене-1,3 составляет: вода – менее $1 \cdot 10^{-3}$ мас.%, карбонильные соединения в расчёте на ацетон – менее $2 \cdot 10^{-3}$ мас.%, диметоксиметан – $5 \cdot 10^{-4}$ мас.%, циклопентадиен – $1 \cdot 10^{-4}$ мас.% и ацетиленовые соединения – $1 \cdot 10^{-3}$ мас.%. 2-метил-2-хлорпропан (*трет*-бутилхлорид, $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$) производства ЗАО «Каустик» (г. Стерлитамак) с количеством основного компонента > 99.5 мас.% использовался без вспомогательной очистки. Дихлорметан (хлористый метилен, CH_2Cl_2) фирмы Sigma Aldrich с содержанием основного вещества более 99.9 мас.%. Перед его использованием CH_2Cl_2 перегоняли в среде аргона в присутствии гидроксида кальция.

В качестве кислот Льюиса в каталитических системах использовали трихлорид алюминия (AlCl_3) производства фирмы Sigma-Aldrich с основным компонентом > 99.9 мас.%, помимо этого тетрахлорид титана (TiCl_4) фирмы Aldrich с содержанием основного вещества в количестве > 99.5 мас.%, использовали без вспомогательной очистки.

Комплекс Густавсона получали по методике работы [38]. Осушенный хлористый водород пропускали через суспензию эквимольных количеств AlCl_3 в *m*-ксилоле при комнатной температуре и постоянном перемешивании до образования вязкого оранжевого раствора. Дозировку комплекса Густавсона (КГ) в реакции полимеризации осуществляли в расчете на AlCl_3 . Элементный анализ синтезированного комплекса показал соответствие формуле $\text{AlCl}_3 \cdot m$ -ксилол $\cdot 0.5\text{HCl}$.

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

В качестве дезактиватора применяли циклогексанол с основным компонентом в количестве > 99.5 мас.% производства ООО «Компонент-реактив» (г. Москва) без вспомогательной очистки.

Ирганокс 1010 производства фирмы «BASF» использовали с основным веществом в количестве 99.9 мас.% без вспомогательной очистки.

Для инертной атмосферы в процессе полимеризации применяли аргон марки «А» производства Оренбургского газораспределительного завода с содержанием основного компонента аргон в количестве > 99.9 мас.%, микропримеси: кислород и вода содержались в количестве менее 0.001мас.%. Аргон вспомогательно осушали пропусканием через систему колонок с термоактивированной гранулированной Al_2O_3 .

Перед анализами на ЯМР-спектрометре и жидкостном хроматографе все образцы полимеров подвергали очистке методом колоночной хроматографии на силикагеле (SiO_2) марки «Silica gel 60» (Fluka) с размером частиц 0.062-0.211 мм (70-230 меш по ASTM). В качестве элюента использовали хлороформ (CH_3Cl) марки «х.ч.» с содержанием основного вещества > 99.9 мас.%. Данный растворитель применяли без дополнительной очистки.

2.2 Процесс полимеризации

2.2.1 Каталитические системы

Все необходимые каталитические системы перед проведением реакции полимеризации готовили в баллонах по 12-20 мл. все баллоны оснащены магнитными мешалками и резиновой пробкой, фиксированной на горлышке каждого из баллонов специальным зажимом. Перед осуществлением эксперимента баллоны несколько раз подвергали вакуумированию при давлении 0.1 Па в нагретом состоянии и заполнялись аргоном. Содержимое баллонов перемешивали магнитной мешалкой.

2.2.2 Проведение процесса полимеризации

Катионная полимеризация изопрена осуществлялась в среде аргона в баллонах с необходимым объемом по 12-20 мл. Все баллоны были оснащены магнитными мешалками и пробками, фиксированными на каждом из баллонов специальными зажимами. Предварительно баллон дважды вакуумировали и наполняли аргоном, после этого в баллоны загружали по 1 миллилитру изопрена (0.0100 моль), 1.25 мл *трет*-бутилхлорида (0.0113 моль) и затем термостатировали при необходимой температуре в течение 5-7 мин. После этого процесс полимеризации активировали введением в баллон, продутый аргоном, шприцом 0.25 мл раствора TiCl_4 (3.75×10^{-5} моль, 0.00713 г) в *трет*-бутилхлориде. По окончании назначенного времени процесс полимеризации прекращали введением в баллон дезактиватора (циклогексанола) в количестве 0.1 мл. Затем в баллон вводили по 0.1 мас.% в расчете на полимер раствор Ирганокса 1010 в хлороформе. Выделение образцов полимера проводили методом выпаривания растворителей и непрореагировавших остатков мономера из баллона при температуре 25 °С и атмосферном давлении. После этого каждый образец в баллоне подвергали сушке в высоком вакууме до постоянного значения веса при 40 °С. Значения конверсий изопрена определяли по гравиметрическому методу.

2.3 Характеристика полимеров

2.3.1 Очистка полимеров от остатков катализатора

Перед анализом на жидкостном хроматографе и приборе ЯМР-спектроскопии высокого разрешения все образцы полученного полимера предварительно очищали от примесей и остатков катализатора методом колоночной хроматографии. Такой процесс очистки проводился на силикагеле «Silica gel 60» марки Fluka. По методике работы отбирали навеску необходимого количества синтезированного полимера и растворяли в 5 мл хлороформа. После этого раствор образца полимера перемещали в хроматографическую колонку (размер колонки: диаметр-2 см, длина 12-20 см),

заполненную силикагелем в расчете на массу навески. После этого, хроматографическую колонку несколько раз промывали небольшими количествами хлороформа (общий объем хлороформа составляет 100 мл), отбирая при этом по 5-9 фракций раствора полимера. Наличие полимера в колонке и в каждой из отобранных фракций определяли с помощью метода тонкослойной хроматографии на стеклянных пластинках с неподвижным слоем силикагеля “DC” марки Fluka. Проявление пятен синтезированного полимера на пластинке проводили обрызгиванием 10 мас.% раствора серной кислоты концентрированной в этаноле и дальнейшим их нагреванием на плитке при температуре 200 °С в течение 5 минут. По завершении очистки полимеров в их раствор вводили по 0.1 мас.% Ирганокса 1010 в расчете на массу полимера для стабилизации смеси. Извлечение растворителя из раствора полимера происходило на роторном испарителе под вакуумом при температуре не более 40 °С. Высушенный и выделенный полимер подвергали дополнительной сушке под вакуумом при температуре 40 °С.

По окончании процесса очистки полимера его выход составлял 98-99 мас.% относительно исходного (неочищенного) полимера.

2.3.2 Определение молекулярных характеристик полимера

Значения молекулярных параметров синтезированного полимера, а именно среднечисленной (M_n) и среднемассовой (M_w) молекулярных масс, а также полидисперсности полученных полимеров (M_w/M_n), определяли методом гелепроникающей хроматографии. Значения молекулярных характеристик полученного полимера определяли на 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. В качестве элюента использовали толуол, скорость элюирования составляла 1 мл в минуту, температура в приборе составляла 30 °С [60]. Настройку прибора осуществляли по полистирольным стандартам фирмы Waters [60], характеризующимся узкими показателями ММР и захватывающие

всю область молекулярных масс, измеряемых на данном наборе колонок (от $5,0 \cdot 10^2$ до $4,0 \cdot 10^6$ г/моль) [60]. По специально разработанной программе, работающей на хроматографе, по полученным хроматограммам были рассчитаны и найдены молекулярные параметры полиизопрена.

2.3.3 Нерастворимая фракция в полимере и ее содержание

Определение содержания гель-фракции в полученных образцах полимера проводили по методике работы [60]. Так, нерастворимую фракцию (НФ) полимера разделяли с растворимой фракцией (РФ) в ходе процесса центрифугирования раствора синтезированного полиизопрена в *n*-гексане. С помощью дополнительной экстракции на аппарате Сокслета за 24 часа в растворе кипящего слоя толуола. При этом расчет содержания НФ в полимере проводили по методике работы [49].

2.3.4 Определение ненасыщенности и микроструктуры полиизопрена

Методом ЯМР-спектроскопии высокого разрешения были определены микроструктура и ненасыщенность синтезированного полиизопрена. Регистрация ЯМР-спектров осуществлялась при температуре +25 °С на приборе «Bruker Avance-600» с частотой 600.1 МГц и 150.9 МГц для ^1H - и ^{13}C -спектров, соответственно [61]. Все образцы полимеров изначально готовили в виде растворов в CDCl_3 с концентрацией на уровне 1.0-1.5 мас.% и 10.0-12.0 мас.% для записи ^1H и ^{13}C ЯМР-спектров, соответственно. Число накоплений сигнала составляло 16 и 8000 сканов, а задержка между импульсами 5 и 12 с при регистрации ^1H и ^{13}C ЯМР-спектров. Для минимизации эффекта Оверхаузера при регистрации ^{13}C ЯМР-спектров дополнительно использовали режим Inverse Gate [61]. Распознавание сигналов на ЯМР-спектрах проводилась с использованием двумерной гетероядерной корреляционной спектроскопии $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}\text{HSQC}$, а также $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}\text{HMBC}$. При этом относительная погрешность измерений составляла ± 1 отн. %.

Расчет ненасыщенности и содержания различных структурных звеньев в микроструктуре ненасыщенной части полимерной цепи полиизопрена,

содержание начальных и концевых звеньев, а также функциональности полимера выполнялся с использованием данных жидкостной хроматографии и ^{13}C ЯМР-спектров в соответствии с методиками работы [61].

2.3.5 Определение температуры размягчения по методу «кольца и шара»

Определение температуры размягчения полимера проводили по методу «кольца и шара» по ГОСТ 11506-73.

Перед проведением испытания образец полимера обезвоживали нагреванием до температуры 120-180 °С, расплавляли до подвижного состояния и далее аккуратно перемешивали до удаления всех пузырьков воздуха из раствора. Навеска пробы полимера по массе составляла около 20 г. Далее расплав полимера переливали в большом количестве с избытком в два ступенчатых кольца, помещенные на пластинку, покрытую глицерином. После этого кольца с полимером охлаждали в течение 30 мин при температуре 25±10 °С, оставшуюся часть полимера срезали нагретым ножом с краями колец. Далее это кольцеобразные приборы были поставлены в отверстия на верхней части пластинки аппарата. В среднее отверстие верхней пластинки помещали термометр так, чтобы нижняя точка ртутного резервуара была на одном уровне с нижней поверхностью полимера в кольцах. Штатив с исследуемыми образцами полимера в кольцах и направляющими накладками помещали в стеклянный стакан (баню), заполненную смесью воды с глицерином (1:2), температура которой находилась на уровне 34±1 °С, уровень воды над поверхностью колец составлял не менее 50 мм.

По истечении 15 мин штатив вынимали из бани, на каждое кольцо в центре поверхности полимера клали пинцетом стальной шарик, охлажденный в бане до (34±1) °С, и опускали подвеску в баню. Устанавливали баню на нагревательный прибор так, чтобы плоскость колец была строго горизонтальной. Температуру воды в бане после первых 3 мин подогрева поднимали со скоростью (5±0,5) °С в минуту. Для каждого кольца и шарика

отмечали температуру, при которой выдавливаемый шариком полимер коснется нижней пластинки.

Данное испытание проводили повторно один раз при таких же условиях. За температуру размягчения полимера принимали среднее арифметическое значение двух параллельных определений, округленных до целого числа.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показано в разделе 1.3.2, процесс получения алифатических углеводородных смол из пиролизной C₅-фракции протекает под действием катализаторов на основе трихлорида алюминия или растворимых комплексов на его основе [18-26, 28-30, 32]. В связи с этим, на первом этапе работы было целесообразно исследовать реакцию полимеризации изопрена под действием каталитических систем на основании трихлорида алюминия.

3.1 Процесс полимеризации изопрена под действием каталитических систем на основе AlCl₃

Процесс получения полиизопрена под действием трихлорида алюминия без введения инициатора протекал с низкой скоростью. Так, количественный выход полимера не достигается даже за 240 мин процесса (табл. 3.1).

Таблица 3.1 – Зависимость выхода полиизопрена и содержания нерастворимой фракции (НФ) от мольного соотношения инициатора полимеризации ([И]) и AlCl₃. Комплекса Густавсона (AlCl₃·м-ксилол·0.5HCl). Условия полимеризации: [C₅H₈] = 2.0 моль/л, [AlCl₃] = 1,5·10⁻² моль/л, хлористый метилен, +20 °С.

Кислота Льюиса	[И]	[И]/AlCl ₃ , моль/моль	Время, мин	Выход, мас. %	НФ, мас. %
AlCl ₃	-	-	30	29.4	11.7
	-	-	120	51.7	31.4
	-	-	240	84.5	46.0
	-	-	240*	7.5	57.0
	(CH ₃) ₃ CCl	5	30	44.5	27.7
		20	30	75.3	52.3
		50	30	89.8	57.6
Комплекс Густавсона	-	-	5	51.1	28.9
	-	-	30	69.0	41.0
	-	-	120	73.4	49.6
	(CH ₃) ₃ CCl	10	30	87.3	52.9
		50	30	96.0	59.0
		200	30	95.3	59.8
		200	30*	3.5	-

*Растворитель – н-пентан.

Должно быть, что процесс полимеризации под действием AlCl₃ и комплекса Густавсона без добавок инициатора полимеризации протекает за счет

взаимодействия микропримесей воды и других кислородсодержащих соединений, которые содержатся в реакционной массе не могут быть удалены даже при тщательной очистке. Независимо от конверсии мономера в составе синтезированного полимера присутствует НФ (табл. 3.1).

При добавке в реакционную массу в качестве инициатора полимеризации *трет*-бутилхлорида выход полимера возрастает. Увеличение соотношения *трет*-бутилхлорида к $AlCl_3$ с 5:1 до 50:1 приводит к росту значений выхода полимера за первые 30 минут процесса с 44.5 до 89.8 мас.% (табл. 3.1). Несмотря на различное соотношение компонентов иницирующей системы в составе синтезированного полимера также наблюдается формирование НФ, содержание которой увеличивается с повышением конверсии мономера (табл. 3.1).

Аналогичные результаты наблюдаются при замене катализатора $AlCl_3$ на комплекс Густавсона. Выход полиизопрена в процессе полимеризации изопрена под действием комплекса Густавсона существенно выше по сравнению с процессом в присутствии $AlCl_3$. Во всех образцах полимера содержится значительное количество нерастворимой фракции, что делает его непригодным для практического использования. Дополнительное введение в реакционную массу *трет*-бутилхлорида способствует дальнейшему увеличению выхода полимера, однако при этом также возрастает количество нерастворимой фракции в составе синтезированного полимера (табл. 3.1).

При замене хлорсодержащего растворителя полимеризации (хлористого метилена) на алифатический (*n*-пентан) выход полимера резко уменьшается (табл. 3.1).

Таким образом, использование каталитических систем на основе $AlCl_3$ в исследованных условиях процесса не привело к получению полностью растворимого полимера изопрена.

3.2 Процесс полимеризации изопрена под действием каталитических систем на основе $TiCl_4$

Как видно из раздела 1.4.3, перспективными катализаторами процесса получения полимеров изопрена являются иницирующие системы на основе тетрахлорида титана. В связи с тем, что эта кислота Льюиса является жидкостью с высокой температурой кипения ($136.4\text{ }^\circ\text{C}$), то её удобно дозировать при изготовлении раствора катализатора в промышленном производстве. В связи с этим, на следующем этапе был исследован процесс полимеризации изопрена в присутствии иницирующих систем на основе $TiCl_4$.

3.2.1 Закономерности катионной полимеризации изопрена под действием каталитической системы $TiCl_4-CF_3COOH$

Установлено, что процесс катионной полимеризации изопрена под действием тетрахлорида титана без добавок инициатора протекает с очень низкой скоростью (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Зависимость выхода полимера, содержания нерастворимой фракции (НФ), молекулярных параметров и температуры размягчения (T_p) полиизопрена от мольного соотношения инициатора (И) к $TiCl_4$ и исходной концентрации мономера ($[C_5H_8]$). Условия процесса полимеризации: $[C_5H_8] = 2.0$ моль/л, $[TiCl_4] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, температура $+20\text{ }^\circ\text{C}$, хлористый метилен.

И/ $TiCl_4$, моль/ моль	$[C_5H_8]$, моль/л	Время, мин	Выход, мас. %	НФ, мас. %	Молекулярные характеристики		T_p , $^\circ\text{C}$
					$M_n \cdot 10^{-3}$ г/моль	M_w / M_n	
0	2.0	30.0	4.3	-	-	-	-
2.0	2.0	0.5	51.8	0	2.1	3.6	-
		5.0	61.4	0	2.4	11.1	-
		30.0	73.9	0	2.8	19.7	64
		240.0	84.4	0	2.9	59.8	92
		1200.0	93.7	0	3.1	71.4	102
	4.0	0.5	39.8	0	4.6	3.6	-
		5.0	55.9	41.3	-	-	-
		30.0	65.8	62.0	-	-	-
		240.0	77.3	75.8	-	-	-

* T_p – температура размягчения полиизопрен по методу «кольца и шара».

Как видно из данных табл. 3.2, значения выхода полимера за первые 30 минут процесса составляют всего 4.3 мас.%. По-видимому, инициаторами полимеризации, как и в случае с AlCl_3 , являются микропримеси воды и других кислородсодержащих соединений.

Как показано в разделе 1.4, введение хлористого водорода в реакционную массу в сочетании с TiCl_4 не приводит к значительному увеличению конверсии пентадиена-1,3 [44]. Использование следующих карбоновых кислот: монохлоруксусной, дихлоруксусной, трихлоруксусной и трифторуксусной кислот выявило, что наиболее активной кислотой в процессе полимеризации изопрена является трифторуксусная кислота [36, 62].

Установлено, что применение трифторуксусной кислоты в качестве инициатора полимеризации изопрена позволяет также значительно повысить скорость полимеризации и значения выходов полимера несмотря на температуру процесса (рис. 3.1, зависимости 2 и 3).

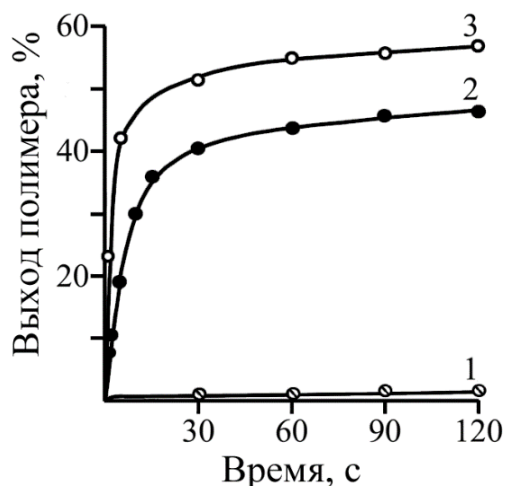


Рисунок 3.1 – Зависимость конверсии изопрена от продолжительности полимеризации под действием TiCl_4 (1) и каталитической системы TiCl_4 – CF_3COOH (2, 3) при температурах $+20\text{ }^\circ\text{C}$ (1, 3) и $-78\text{ }^\circ\text{C}$ (2). Условия полимеризации: $[\text{C}_5\text{H}_8] = 2.0$ моль/л, $[\text{TiCl}_4] = 1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{CF}_3\text{COOH}] = 2.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, хлористый метилен.

Предварительными экспериментами было установлено, что высокие значения выхода полиизопрена были получены при соотношении CF_3COOH к TiCl_4 наравне 2.0.

Катионный полиизопрен, полученный при использовании иницирующей системы $TiCl_4$ -трифторуксусная кислота при концентрации изопрена равной по величине 2.0 моль/л и значениях конверсии выше 80 мас.%, характеризуется относительно высокой температурой размягчения (табл. 3.2). Кроме того, при любых значениях конверсии образуется полностью растворимый полиизопрен. Увеличение концентрации изопрена до 4.0 моль/л и значениях конверсии выше 50 мас.% в составе полученного полиизопрена присутствует нерастворимая фракция, содержание которой увеличивается с продолжительностью процесса (табл. 3.2). Таким образом, образование полностью растворимых полимеров изопрена с высокими значениями выходов возможно только при относительно низких значениях концентраций мономера в реакционной массе.

Недостатком иницирующей системы $TiCl_4$ -трифторуксусная кислота является нестационарный характер процесса полимеризации. Так, за первые полминуты процесса полимеризации конверсия мономера составляет более 50 мас.% (табл. 3.2). Это может приводить к перегреву реакционной массы и затруднениям в теплосъеме при проведении процесса в промышленном реакторе. Другим недостатком системы является образование нерастворимой фракции при увеличении концентрации мономера (табл. 3.2).

3.2.2 Закономерности катионной полимеризации изопрена под действием каталитической системы $TiCl_4$ -*трет*-бутилхлорид

Каталитическая система $TiCl_4$ -*трет*-бутилхлорид проявляет высокую активность в процессе полимеризации пентадиена-1,3 [44]. На основании этого были проведены экспериментальные работы по применению данной каталитической системы в процессе полимеризации изопрена.

3.2.2.1 Закономерности процесса полимеризации изопрена

Установлено, что введение в реакционную массу *трет*-бутилхлорида позволяет существенно активировать процесс полимеризации изопрена при использовании тетрахлорида титана [67-69]. Содержание *трет*-бутилхлорида в

реакционной массе определяет в большой степени скорость процесса и выход полиизопрена (рис. 3.2).

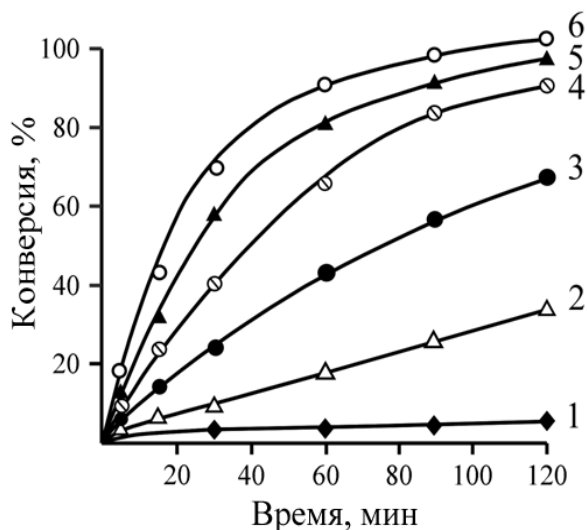


Рисунок 3.2 – Зависимость конверсии изопрена от продолжительности процесса полимеризации при мольном соотношении $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}/\text{TiCl}_4$, равном 0 (1), 5 (2), 20 (3), 50 (4), 100 (5) и 300 (6). Условия полимеризации: $[\text{C}_5\text{H}_8] = 4.0$ моль/л, $[\text{TiCl}_4] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $+20^\circ\text{C}$, растворитель – хлористый метилен.

Как видно из данных рис. 3.2 с повышением содержания *трет*-бутилхлорида выход полимера значительно увеличивается. Установлено, что несмотря на мольное соотношение компонентов иницирующей системы к $\text{TiCl}_4-(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ присутствует первый порядок реакции по мономеру (рис. 3.3).

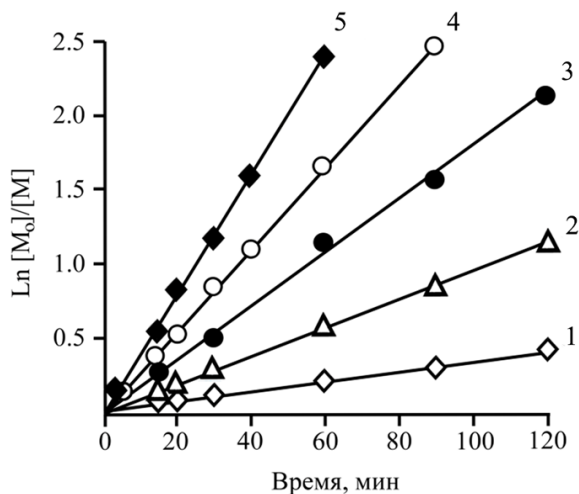


Рисунок 3.3 – Полулогарифмическая зависимость $\text{Ln}[M_0]/[M]$ полиизопрена от продолжительности процесса полимеризации при мольном соотношении *трет*-бутилхлорида к TiCl_4 равном 5 (1), 20 (2), 50 (3), 100 (4) и 300 (5). $[M_0]$ – начальная, $[M]$ – текущая концентрация мономера. Условия процесса полимеризации см. на рис. 3.2.

Прямолинейный характер полученных полулогарифмических анаморфоз полиизопрена от продолжительности процесса полимеризации, проходящих через нулевую точку свидетельствует именно об этом [73]. Такой характер конверсионных зависимостей не был отмечен ни в одной из публикаций, связанной с процессом катионной полимеризации изопрена [49, 50, 52-59]. Температура процесса также оказывает влияние на скорость процесса и выход полимера. При понижении температуры процесса конверсия изопрена за одинаковое время процесса возрастает (рис. 3.4). Такая зависимость является типичной для катионной полимеризации олефинов (например, изобутилена) [3]. Для процесса полимеризации изопрена, протекающей под действием иницирующей системы $TiCl_4-(CH_3)_3CCl$ была обнаружена впервые. В большинстве случаев, скорость процесса в присутствии других иницирующих систем на основе галогенидов алюминия, ванадия, цинка и бора с повышением температуры увеличиваются [52-58].

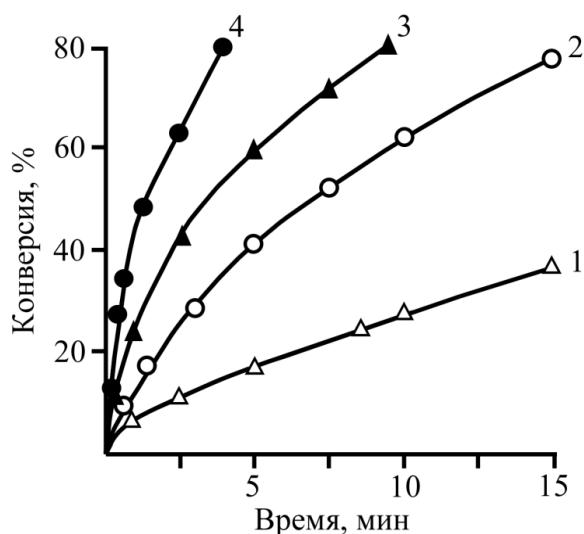


Рисунок 3.4 – Зависимость конверсии изопрена от продолжительности полимеризации при различной температуре процесса +40 (1), -20 (2), -40 (3) и -78 (4) °C. Мольное соотношение *трет*-бутилхлорида к $TiCl_4$ равно 300.

Установлено, что обнаруженная зависимость скорости полимеризации изопрена от температуры сохраняется при любых мольных соотношениях *трет*-бутилхлорида к $TiCl_4$ в системе (рис. 3.5).

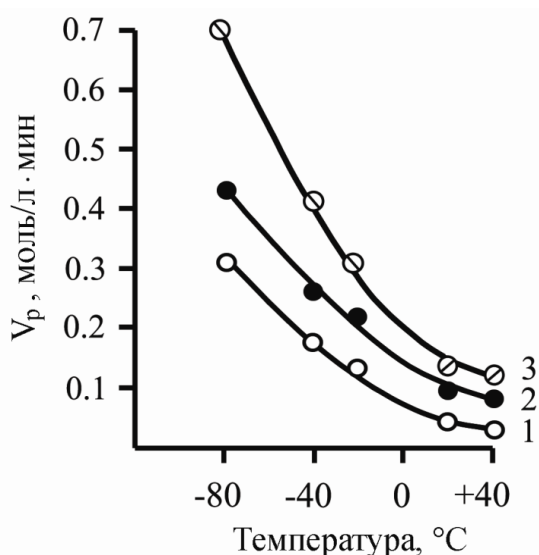


Рисунок 3.5 – Зависимость скорости полимеризации изопрена (V_p – скорость за первые 5 минут процесса) от температуры полимеризации при мольном соотношении $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ к TiCl_4 равном 20 (1), 100 (2) и 300 (3). Условия процесса полимеризации см. на рис. 3.2.

На следующем этапе работы были исследовано влияние соотношения компонентов каталитической системы и температуры процесса на молекулярные параметры получаемого полимера (табл. 3.3). С ростом конверсии изопрена значения молекулярных параметров полимера увеличиваются (табл. 3.3). Как указано в работах [36, 50, 54, 70-72], рост значений среднечисленных молекулярных масс и полидисперсности полимера в ходе полимеризации диенов-1,3 взаимосвязан с наличием разветвленной ВМФ в составе полимера, образующейся в результате реакции передачи активного центра одной макромолекулы на двойную связь синтезированного полимера. Скорее всего, данная реакция в ходе процесса полимеризации протекает и в данном процессе (рис. 3.6). Как видно из хроматограмм 1-4 на рис. 3.6 с увеличением конверсии мономера в составе полиизопрена наблюдается повышение доли высокомолекулярной фракции. При более глубоких конверсиях изопрена (87.6 мас.% и выше) в результате сшивания наиболее высокомолекулярных макромолекул в составе полиизопрена формируется нерастворимая фракция (табл. 3.3).

Таблица 3.3 – Результаты процесса катионной полимеризации изопрена, синтезированного при различной температуре (Т) и мольном соотношении ТБХ/ $TiCl_4$. Условия полимеризации представлены на рис. 3.2.

Т, °С	$\frac{ТБХ}{TiCl_4}$	Время, мин	Конверсия, мас. %	НФ, мас. %	Молекулярные характеристики			Т _р , °С
					$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n	
+20	20	5.0	5.6	0	–	–	–	–
		30.0	22.7	0	1.7	8.0	4.7	–
		120.0	70.2	0	2.2	15.0	6.8	–
		240.0	92.5	0	3.0	64.0	21.3	–
		1440.0	99.2	0	3.1	101.1	32.6	–
	100	5.0	12.4	0	1.5	6.2	4.1	–
		15.0	31.1	0	1.5	6.4	4.3	65
		30.0	57.6	0	1.6	6.9	4.3	107
		240.0	99.6	0	2.2	12.9	5.9	116
	300	5.0	18.0	0	1.4	5.1	3.6	–
		15.0	42.8	0	1.7	7.0	4.1	–
		30.0	68.9	0	1.7	8.1	4.8	41
120.0		99.8	0	1.9	9.2	4.8	112	
–20	300	1.0	11.7	0	3.1	11.6	3.7	–
		2.0	19.6	0	3.1	11.7	3.8	–
		3.0	24.3	0	3.1	12.0	3.9	–
		5.0	38.6	0	3.2	16.1	5.0	–
		10.0	60.4	0	3.8	38.7	10.2	–
		16.0	77.0	0	5.1	130.5	25.6	–
		18.0	80.8	18.3	3.9	69.5	17.8	–
–78	300	0.25	13.3	0	7.2	19.6	2.7	–
		0.5	21.2	0	8.1	28.7	3.5	–
		0.75	26.5	0	8.2	40.2	4.9	–
		1.0	32.3	0	8.7	64.1	7.4	–
		1.25	40.7	0	9.7	187.8	9.4	–
		1.5	47.5	27.1	6.2	123.3	19.9	–
		5.0	87.6	62.9	2.2	8.1	3.7	–

Это приводит к резкому снижению значений средних молекулярных масс и полидисперсности РФ полиизопрена (табл. 3.3, рис. 3.6, хроматограмма 5).

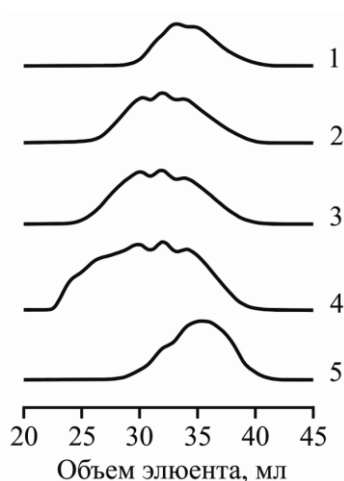


Рисунок 3.6 – Хроматограммы полиизопрена, синтезированного при конверсиях 13.0 (1), 26.5 (2), 32.0 (3), 40.7 (4) и 87.6 (5) мас.%. Условия полимеризации: $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}/\text{TiCl}_4=300$.

Как видно из данных табл. 3.3, рост соотношения компонентов иницирующей системы способствует уменьшению молекулярных параметров полиизопрена, при этом значения среднемассовых молекулярных масс в ряде случаев уменьшаются практически на порядок (рис. 3.7).

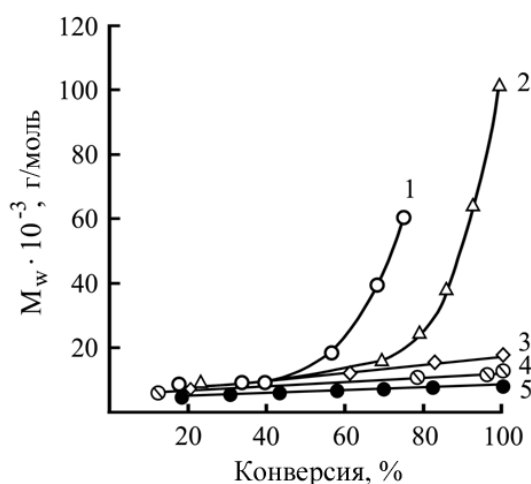


Рисунок 3.7 – Зависимость среднемассовой молекулярной массы (M_w) от конверсии мономера при мольном соотношении $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ к TiCl_4 равном 5.0 (1), 20.0 (2), 50.0 (3), 100.0 (4) и 300.0 (5). Температура процесса $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Аналогичные закономерности изменения средних молекулярных масс сохраняются и при пониженных температурах полимеризации (рис. 3.8 и 3.9).

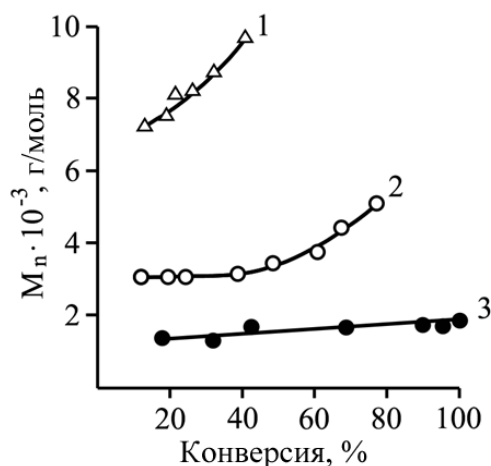


Рисунок 3.8 – Зависимость среднечисленной молекулярной массы (M_n) от конверсии мономера при температурах процесса $-78\text{ }^\circ\text{C}$ (1), $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (2) и $+20\text{ }^\circ\text{C}$ (3).

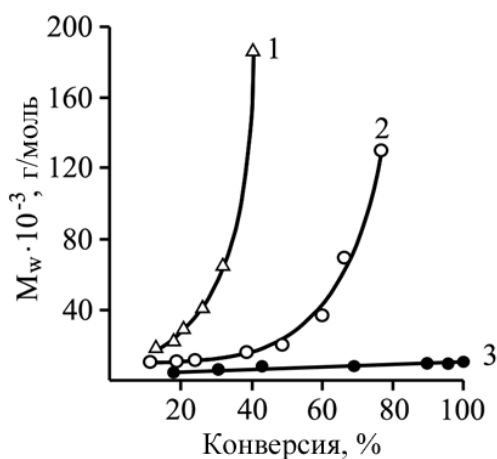


Рисунок 3.9 – Зависимость среднемассовой молекулярной массы (M_w) от конверсии мономера при температурах процесса $-78\text{ }^\circ\text{C}$ (1), $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (2) и $+20\text{ }^\circ\text{C}$ (3).

Таким образом, в ходе процесса полимеризации изопрена под действием иницирующей системы TiCl_4 –*трет*-бутилхлорид скорость процесса и значения выходов полимера возрастают с увеличением соотношения *трет*-бутилхлорида к тетрагидриду титана и понижением температуры процесса. Во всех случаях процесс полимеризации изопрена характеризуется первым порядком реакции по мономеру. Значения молекулярных масс полиизопрена значительно понижаются с увеличением соотношения *трет*-бутилхлорида к тетрагидриду титана и повышением температуры процесса. Варьирование

данных параметров в ходе полимеризации изопрена обеспечивает регулирование молекулярных характеристик полученного полиизопрена.

3.2.2.2 Структура полимерной цепи «катионного» полиизопрена

На следующем этапе работы исследована структура полимерной цепи полиизопрена, полученного на иницирующей системе $\text{TiCl}_4-(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$. Известно, что наиболее информативным методом исследования строения макромолекул является метод ЯМР-спектроскопии [61]. Для исследуемой структуры «катионного» полиизопрена были синтезированы три образца катионного полиизопрена с условными обозначениями КПИ-1, КПИ-2 и КПИ-3. Методики процесса полимеризации данных образцов описаны в работе [57]. Так, образцы полиизопрена КПИ-1 и КПИ-2 были получены в процессе полимеризации на иницирующей системе $\text{TiCl}_4-(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$. Условия полимеризации при синтезе образца КПИ-1: $[\text{TiCl}_4]=1.5 \cdot 10^{-2}$ М, $[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}] = 4.5$ моль/л, $[\text{C}_5\text{H}_8] = 4.0$ моль/л, температура: -78 °С, и растворитель: CH_2Cl_2 . Время полимеризации 1 мин, выход полимера 34.6 вес.%, $M_n = 6233$ г/моль, $M_w = 84100$ г/моль, $M_w/M_n = 13.0$. Условия полимеризации при синтезе образца КПИ-2: $[\text{TiCl}_4] = 7.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}] = 2.25$ моль/л, $[\text{C}_5\text{H}_8] = 2.0$ моль/л, температура: -20 °С и растворитель CH_2Cl_2 . Время полимеризации 30 мин, выход полимера 65.8 мас.%, $M_n = 2620$ г/моль, $M_w = 18600$ г/моль, $M_w/M_n = 7.1$.

Образец полиизопрена КПИ-3 был получен в процессе полимеризации изопрена на иницирующей системе $\text{TiCl}_4-\text{CCl}_3\text{COOH}$. Условия полимеризации: $[\text{TiCl}_4] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{CCl}_3\text{COOH}] = 1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{C}_5\text{H}_8]=2.0$ моль/л, температура: -78 °С, и растворитель: CH_2Cl_2 . Время полимеризации 30 сек, выход полимера 25.1 вес.%, $M_n = 8300$ г/моль, $M_w = 132700$ г/моль, $M_w/M_n = 16.0$. Образцы полиизопрена КПИ-1, КПИ-2 и КПИ-3 были полностью растворимы в алифатических, ароматических и хлорсодержащих растворителях (в составе полимера НФ отсутствует). Очистка полимеров изопрена проводилась по методике, указанной в экспериментальной части. Вес полиизопрена после очистки составлял 97-99 мас.%.

На рис. 3.10 и 3.11 представлены алифатические и олефиновые области ^{13}C ЯМР-спектра образцов полиизопрена КПИ-1 и КПИ-2.

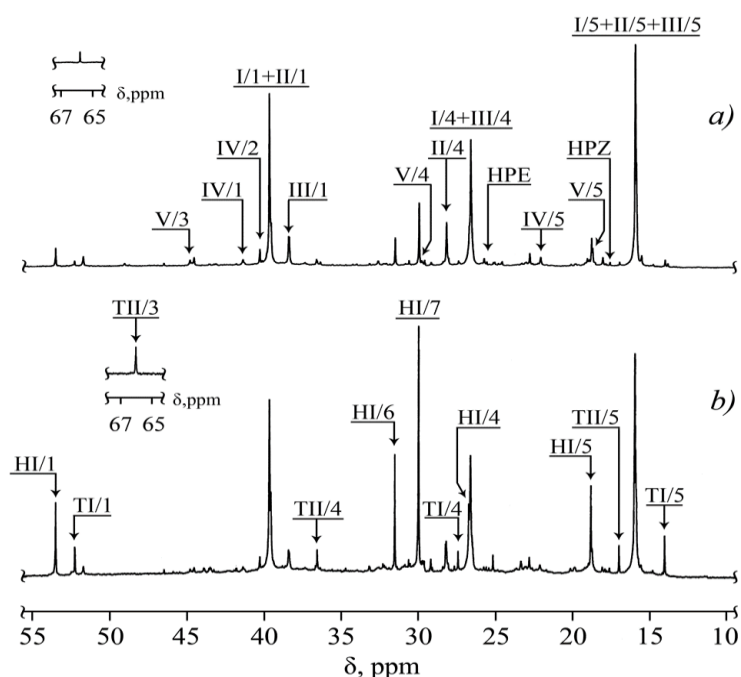


Рисунок 3.10 – Алифатические области ^{13}C ЯМР-спектра образцов полиизопрена КПИ-1(а) и КПИ-2 (b), синтезированных на каталитической системе $\text{TiCl}_4-(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$.

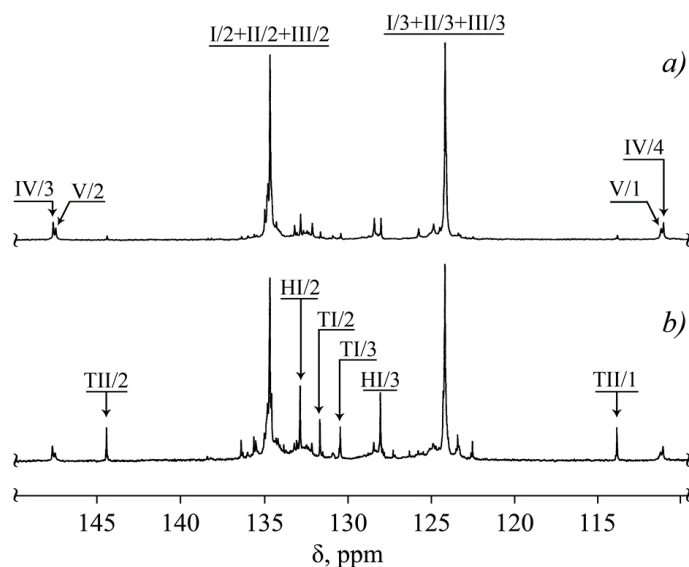


Рисунок 3.11 – Олефиновые области ^{13}C ЯМР-спектра образцов полиизопрена КПИ-1(а) и КПИ-2 (b), синтезированных на каталитической системе $\text{TiCl}_4-(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$.

На рис. 3.12 приведены алифатическая и олефиновая области двумерного $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ HSQC ЯМР-спектра полиизопрена КПИ-1.

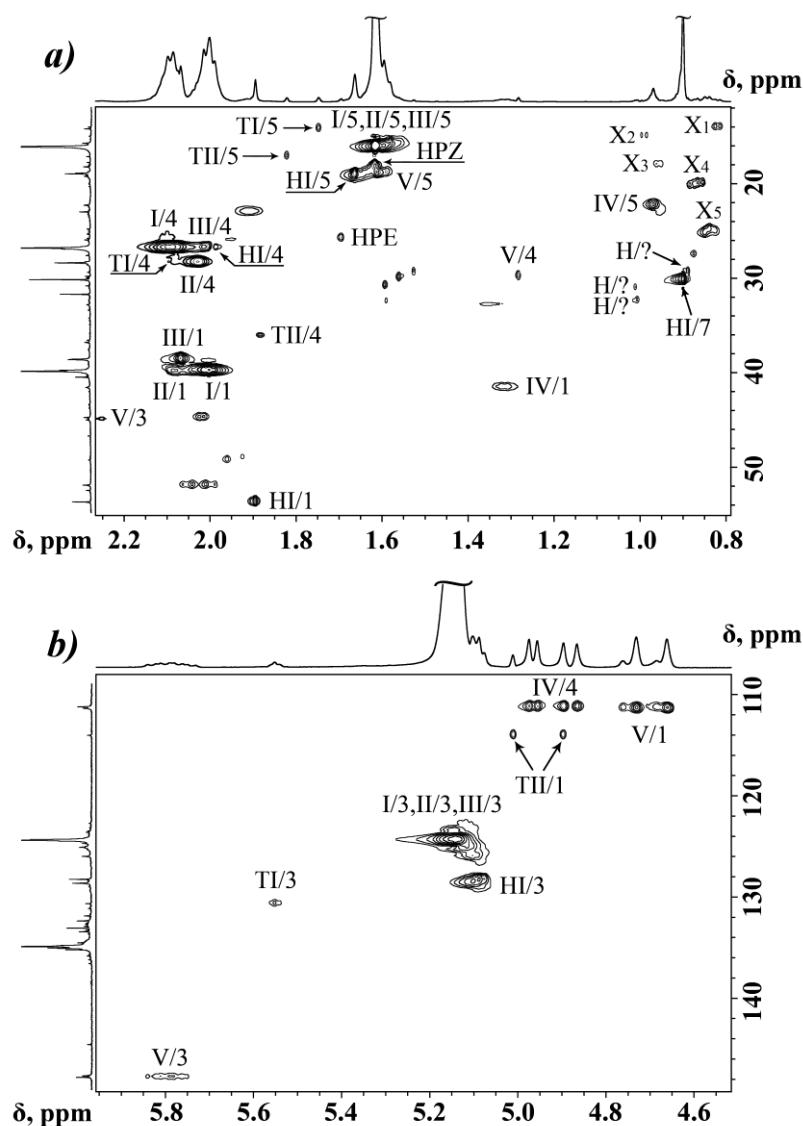


Рисунок 3.12 – Алифатическая (a) и олефиновая (b) области $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ HSQC 2D ЯМР-спектра образца полиизопрена КПИ-1.

На основании данных рис. 3.10, 3.11 и 3.12 установлено, что основу ненасыщенной части полимерной цепи полиизопрена составляют диады 1,4-*транс*-звеньев с регулярным типом присоединения – «голова-хвост» (структура I), а также с инверсным типом присоединения – «хвост-хвост» (структура II) и «голова-голова» (структура III) [61]. Химические сдвиги полученных сигналов атомов углерода и водорода в 1,4-*транс*-звеньях структур I, II и III представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.4 – Химические сдвиги (δ) сигналов атомов углерода и водорода в структурных звеньях полиизопрена [62].

№	Строение звена	АТОМЫ	δ сигналов ^{13}C и ^1H , м.д.				
			1, 1'	2, 2'	3, 3'	4, 4'	5, 5'
I	<p>1,4-<i>транс</i>-1,4-<i>транс</i> (голова-хвост)</p>	^1H	2.01	–	5.14	2.08	1.62
		^{13}C	39.7	134.7	124.2	26.6	15.9
II	<p>1,4-<i>транс</i>-4,1-<i>транс</i> (хвост-хвост)</p>	^1H	2.08	–	5.14	2.03	1.62
		^{13}C	39.7	134.7	124.2	28.2	15.9
III	<p>4,1-<i>транс</i>-1,4-<i>транс</i> (голова-голова)</p>	^1H	2.07	–	5.14	2.01	1.62
		^{13}C	38.4	134.7	124.2	26.6	15.9
IV	<p>1,2-звенья</p>	^1H	1.32	–	5.79	4.86 4.89 4.95 4.97	0.97
		^{13}C	41.4	40.3	147.6	111.0	22.1
V	<p>3,4-звенья</p>	^1H	4.66 4.72	–	2.25	1.28	1.62
		^{13}C	111.2	147.5	44.8	29.8	18.8

Помимо этого, в составе макромолекул полимера присутствуют 1,2- (структура IV) и 3,4-звенья (структура V) (табл. 3.4) [61].

Использование метода ЯМР-спектроскопии высокого разрешения позволило установить положение всех сигналов атомов углерода и водорода в 1,2- и 3,4-звеньях. Для идентификации неизвестных сигналов 1,2- и 3,4-звеньев были проведены дополнительные расчеты значений химических сдвигов (δ) сигналов одиночных 1,2- и 3,4-звеньев в окружении соседних 1,4-*транс*- или 4,1-*транс*-звеньев. Расчетные значения δ ряда сигналов таких одиночных звеньев существенно отличаются от известных в литературе сигналов

полимеров изопрена, состоящих преимущественно из 1,2- и 3,4-структур [40, 74-80]. Так, для одиночного 1,2-звена рассчитанные δ сигналов алифатического метиленового атома углерода (табл. 3.4, структура IV, атом углерода 1, далее – атом углерода IV/1) находятся в интервале 41.1-41.5 м.д. в зависимости от типа присоединения соседних 1,4-*транс*-звеньев. Расчетные значения δ хорошо совпадают с экспериментально обнаруженным сигналом метиленового атома углерода IV/1 с δ 41.4 (рис. 3.10а и 3.12а). Кроме того, анализ $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ НМВС 2D NMR спектра, представленного на рис. 3.12, позволяет обнаружить взаимосвязь сигналов атомов углерода 1,2-звена с δ 22.1, 40.4 и 41.4 м.д. (табл. 3.4) с ранее не идентифицированным сигналом с δ 51.8 м.д., который обозначен индексом I/4а.

Проведенные расчеты одиночного 3,4-звена в окружении 1,4-*транс*-структур подтверждают корректность предположительного отнесения в работе [61] сигнала с δ 44.8 (рис. 3.10а и 3.12а) к метиновому атому углерода 3,4-звена (атом углерода V/3). Расчетные значения положения сигналов соседнего метиленового атома углерода (атом углерода V/4) 3,4-звена и связанных с ним атомов водорода в зависимости от типа присоединения соседних 1,4-*транс*-звеньев находятся в интервале от 29.2 до 33.6 м.д. по углеродной шкале и от 1.30 до 1.40 м.д. по протонной шкале ЯМР-спектра. Этим расчетам соответствует экспериментально обнаруженный сигнал с δ 29.8 м.д. и 1.28 м.д. по ^{13}C и ^1H шкалам спектра (рис. 3.10а и 3.12а, атом углерода V/4). Следует отметить, что предположительное отнесение в работе [61] сигнала с δ 22.9 м.д. и 1.90 м.д по ^{13}C и ^1H шкалам ЯМР-спектра к метиленовому атому углерода V/4 3,4-звена является не корректным. Об этом также свидетельствует отсутствие взаимосвязи сигнала с δ 22.9 м.д. с сигналами остальных атомов углерода 3,4-звена на НМВС 2D ЯМР-спектре полиизопрена (рис. 3.13).

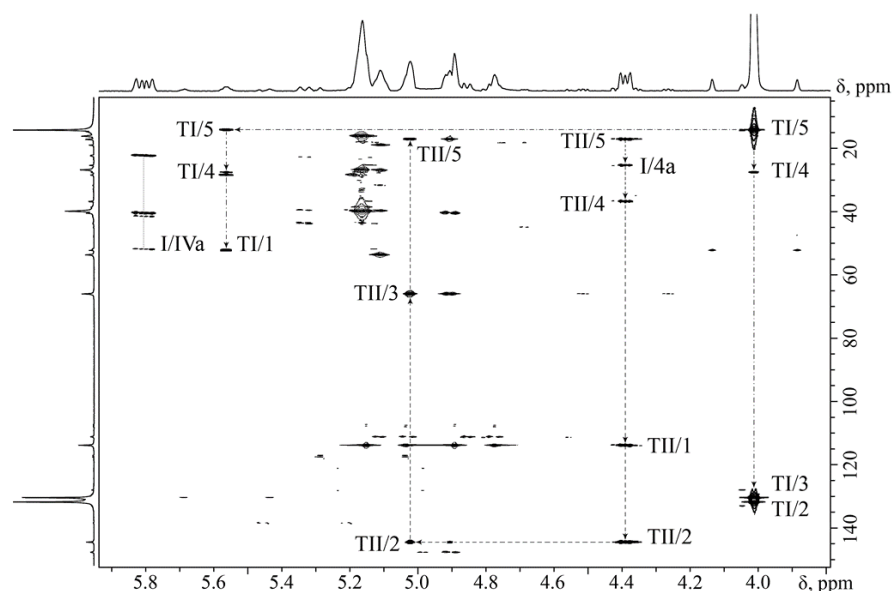


Рисунок 3.13 – Фрагмент HMBC 2D ЯМР-спектра образца полиизопрена КПИ-2.

Установлены точные значения химических сдвигов атомов углерода 1,2- и 3,4-звеньев в олефиновой области ^{13}C ЯМР-спектра. Использование ЯМР-спектрометра высокого разрешения позволило корректно разделить сложные сигналы атомов углерода 1,2 и 3,4-звеньев в данной области ^{13}C ЯМР-спектра (рис. 3.14).

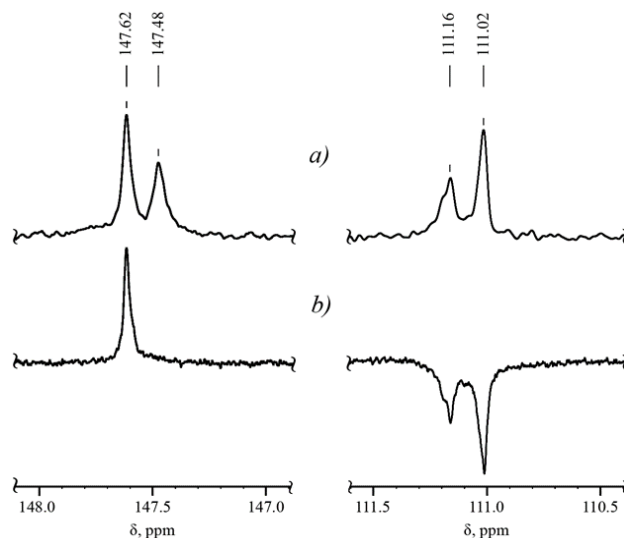


Рисунок 3.14 – Фрагменты ^{13}C ЯМР-спектра (a) и ^{13}C ЯМР-спектра образца полиизопрена КПИ-1, записанного в режиме DEPT-135° (b).

Как видно из данных ^{13}C ЯМР-спектра полиизопрена, снятого в режиме DEPT-135°, сигнал с δ 147.48 м.д. исчезает (рис. 3.14), поэтому логично отнести

исчезнувший сигнал к четвертичному атому углерода 3,4-звена (атом углерода V/2). Следовательно, сигнал с δ 147.62 м.д. относится к метиновому атому углерода 1,2-звена (атом углерода IV/3). Тогда, сигналы с δ 111.02 и 111.16 м.д. относятся к олефиновым метиленовым атомам углерода соответственно 1,2-звена (атом углерода IV/4) и 3,4-звена (атом углерода V/1).

Как видно из данных рис. 3.10, 3.11 и 3.12, сигналы метильных групп 1,4-*цис*-звеньев с сигналами 23.5 и 1.68 м.д., а также метиленовых групп с сигналами 32.0 и 2.01 м.д. отсутствуют в алифатической области ^{13}C ЯМР-спектра [78, 79]. Эти наблюдения полностью совпадают с данными работ [50, 51, 53-55, 57], где 1,4-*цис*-звенья также не были обнаружены в микроструктуре полимеров изопрена, полученного при использовании иницирующих систем на основе $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ZnCl_2 , ZnBr_2 , VOCl_3 и TiCl_4 .

На рис. 3.16 представлены фрагменты ^{13}C ЯМР-спектров двух образцов полиизопрена, полученных при использовании иницирующих систем $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}/\text{TiCl}_4$ (образец КПИ-1) и $\text{CCl}_3\text{COOH}/\text{TiCl}_4$ (образец КПИ-3). Для последнего полимера процесс иницирования осуществляется протонами [40], поэтому синтезированный полиизопрен не может содержать *трет*-бутильных групп. На ^{13}C ЯМР-спектре наблюдаются два сигнала с δ 30.0 и 31.5 м.д. При записи ^{13}C ЯМР-спектра полиизопрена в режиме DEPT-135° сигнал с δ 31.5 м.д. исчезает, что говорит о его принадлежности к четвертичному атому углерода (рис. 3.15а).

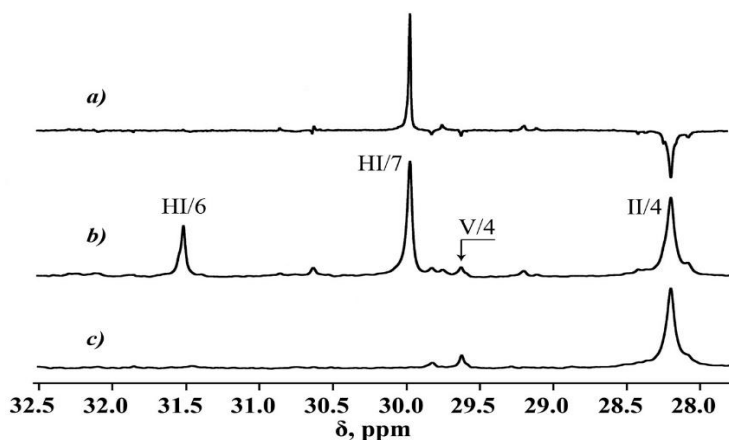
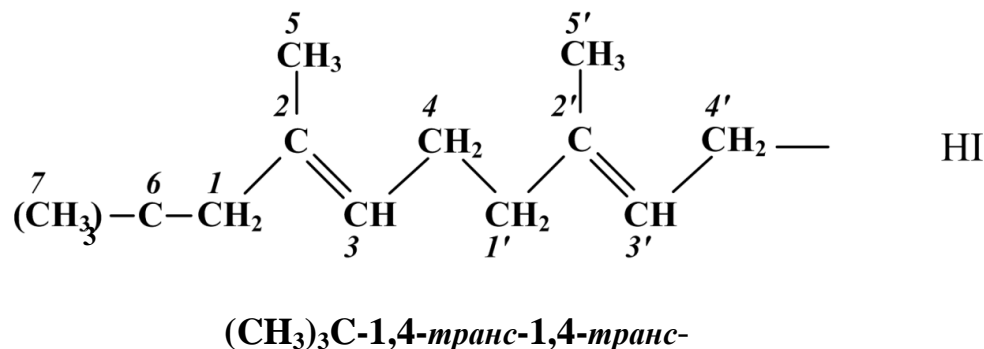


Рисунок 3.15 – Фрагменты ^{13}C ЯМР-спектров полиизопрена КПИ-1(б) и КПИ-3(с). Спектр (а) – фрагмент ^{13}C DEPT-135° ЯМР-спектра полиизопрена КПИ-1.

Положение спектральных сигналов с δ 30.0 и 31.5 м.д. соответствуют расчетным значениям химических сдвигов метильного и четвертичного атомов углерода в *трет*-бутильной группе, связанной с 1,4-*транс*-звеном полиизопрена (структура НІ):



Следует отметить хорошее совпадение расчетных значений химических сдвигов атомов углерода и водорода первого 1,4-*транс*-звена полиизопрена структуры НІ с экспериментально найденными на ЯМР-спектрах (табл. 3.5).

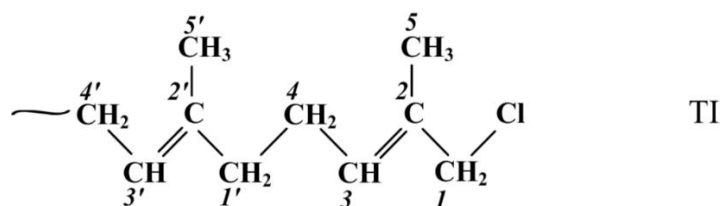
Таблица 3.5 – Расчетные и экспериментально найденные химические сдвиги (δ) спектральных сигналов атомов углерода и водорода в начальной структуре НІ.

№ атома углерода	Обозначение сигналов	Тип атома углерода	δ атомов углерода и водорода, м.д.			
			по ¹³ C ЯМР-спектру		по ¹ H ЯМР-спектру	
			расчет.	экспер.	расчет.	экспер.
1	НІ/1	CH ₂	54.2	53.5	1.86	1.89
2	НІ/2	C	133.5	132.9	–	–
3	НІ/3	CH	127.4	128.1	5.09	5.10
4	НІ/4	CH ₂	26.9	26.7	1.96	1.98
5	НІ/5	CH ₃	18.4	18.8	1.72	1.66
6	НІ/6	C	32.4	31.5	–	–
7	НІ/7	CH ₃	31.0	30.0	0.88	0.90

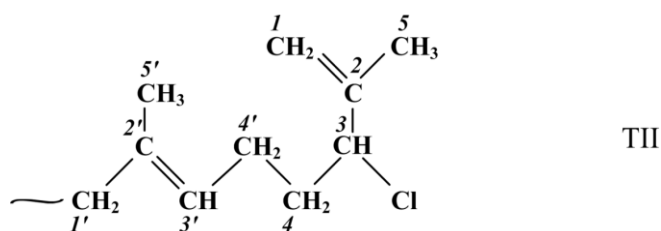
Сравнительный анализ интенсивности сигналов атомов углерода структуры НІ на спектрах *a* и *b* (рис. 3.10 и 3.11) свидетельствует об одновременном пропорциональном увеличении интенсивности сигналов всех семи атомов углерода структуры НІ в полиизопрене КПИ-2, по сравнению с образцом полиизопрена КПИ-1. Как будет показано далее, это связано с высоким

содержанием начальных *трет*-бутильных групп, присоединенных к 1,4-*транс*-звену полиизопрена. Следует отметить, что интенсивность сигнала с δ 31.5 м.д. четвертичного углерода Н/6 *трет*-бутильной группы на ^{13}C ЯМР-спектре полиизопрена КПИ-2 приблизительно на 20-25% больше сигнала с δ 53.5 м.д. метиленового атома углерода Н/1 первого 1,4-*транс*-звена начальной структуры НI (рис. 3.10b). Это говорит о том, что в полиизопрене присутствуют начальные трет-бутильные группы, связанные и с другими структурными звеньями полиизопрена. Это предположение также обосновано наличием на $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}\text{HSQC}$ 2D ЯМР-спектре нескольких слабовыраженных сигналов метильных атомов углерода, которые обозначены индексом Н/? (рис. 3.12a). Расчетные значения химических сдвигов метильных углерода *трет*-бутильных групп, связанных с 4,1-*транс*- и 1,2-звеньями, находятся в области δ 30-32 м.д. по углеродной шкале ЯМР-спектра, что совпадает с положением ряда сигналов с индексом Н/? на двумерном ЯМР-спектре (рис. 3.12a). Однако, в связи с низким содержанием таких начальных структур в настоящей работе не удалось однозначно идентифицировать сигналы всех атомов углерода 4,1-*транс*-звена и 1,2-звена, связанных с *трет*-бутильными группами.

В структуре полиизопрена выявлены концевые хлорсодержащие звенья (ХКЗ) двух типов – 4,1-*транс*-4,1-*транс*-Cl (структура ТI) и 1,4-*транс*-4,3-Cl (структура ТII):



~4,1-*транс*-4,1-*транс*-Cl



~1,4-*транс*-4,3-Cl

В табл. 3.6 приведены расчетные и экспериментально найденные химические сдвиги сигналов атомов углерода и водорода в хлорсодержащих концевых звеньях (ХКЗ) ТI и ТII.

Таблица 3.6 – Расчетные и экспериментально найденные химические сдвиги сигналов атомов углерода и водорода в ХКЗ ТI и ТII полиизопрена.

Тип ХКЗ	№№ атомов в структуре	Тип атома углерода	Индекс сигнала на рис.1-4	$\delta^{13}\text{C}$, ppm		$\delta^1\text{H}$, ppm
				расчет.	экспер.	экспер.
ТI	1	CH ₂	ТI/1	52.2	52.3	4.03
	2	C	ТI/2	133.6	131.7	–
	3	CH	ТI/3	128.7	130.5	5.56
	4	CH ₂	ТI/4	26.9	27.4	2.09
	5	CH ₃	ТI/5	15.0	14.0	1.75
ТII	1	CH ₂	ТII/1	115.1	113.8	4.89, 5.01
	2	C	ТII/2	141.2	144.4	–
	3	CH	ТII/3	63.0	66.1	4.39
	4	CH ₂	ТII/4	35.4	36.3	1.87
	5	CH ₃	ТII/5	17.1	17.0	1.83

Как видно из табл. 3.6, некоторые расчетные значения химических сдвигов атомов углерода в ХКЗ заметно отличаются от экспериментально найденных. В этой связи корректность идентификации сигналов в структурах ТI и ТII дополнительно проверяется по НМВС 2D ЯМР-спектру (рис. 3.14). Как видно из рис. 3.14, атомы углерода структуры ТI с δ 14.4, 27.4, 52.3 и 131.7 м.д. взаимосвязаны по вертикальным линиям с δ 4.03 и 5.56 м.д по протонной шкале спектра. Аналогично можно проследить четкую взаимосвязь атомов углерода структуры ТII с δ 17.0, 36.3, 66.1, 113.8 и 144.4 м.д. по вертикальным линиям с δ 4.39 и 5.03 м.д. по протонной шкале спектра (рис. 3.14). Сигнал с δ 25.2, обозначенный на рис. 3.14 индексом I/4a, расположенный на линии с δ 4.39 м.д. (рис. 3.14), относится к метиленовому атому углерода № 4' предпоследнего звена с 1,4-*транс*-структурой (см. структуру ТII). Изменение положения этого сигнала δ с 26.6 м.д. до 25.2 м.д. связано с влиянием соседних атомов углерода хлорсодержащего концевое звена (табл. 3.4, рис. 3.14). Таким образом, анализ НМВС 2D ЯМР-спектров подтверждает корректность соотнесения сигналов,

приведенных в табл. 3.6, атомам углерода и водорода хлорсодержащих концевых звеньев со структурой ТI и ТII.

Дополнительным доказательством корректности идентификации сигналов атомов углерода ХКЗ в ТI и ТII является пропорциональное возрастание интенсивности всех сигналов структур ТI и ТII в ^{13}C ЯМР-спектре полиизопрена (рис. 3.10, 3.11), что связано с более высоким содержанием ХКЗ.

На рис. 3.16 приведены два фрагмента $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ HSQC 2D ЯМР-спектров образца полиизопрена КПИ-2, где представлены сигналы углеродных атомов ТI/1 и ТII/3, присоединенных к атомам хлора.

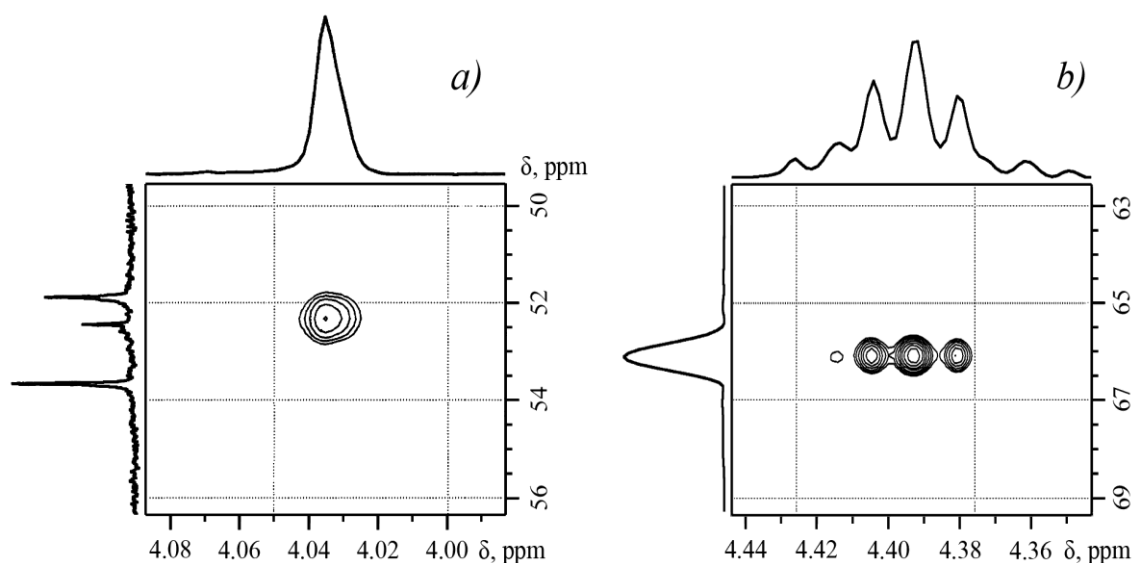


Рисунок 3.16 – Фрагменты $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ HSQC 2D ЯМР-спектров образца полиизопрена КПИ-2.

Данные сигналы отсутствуют на рис. 3.12, так как химические сдвиги атомов углерода ТI/1 и ТII/3, а также связанных с ними атомов водорода, значительно отличаются от положения других сигналов в алифатической области ^{13}C ЯМР-спектра.

Были проведены расчеты других вариантов строения концевых хлорсодержащих звеньев, например, 1,4-*транс*-Cl, 1,2-Cl, 3,4-Cl, однако сигналы таких структур на ЯМР-спектрах полиизопрена не обнаружены.

Проведен поиск концевых сопряженных структур (концевые мономерные звенья, содержащие две двойные сопряженные связи). Достоверные сведения о

положении сигналов атомов углерода и водорода в концевых сопряженных структурах полиизопрена ограничиваются работой [81], в которых методом ЯМР-спектроскопии (спектрометр Bruker НХ-270) проведен анализ строения ряда линейных димеров изопрена с различной структурой концевых сопряженных звеньев. Во всех случаях положения сигналов атомов водорода в олефиновых метиновых группах концевых сопряженных структур находятся в области химических сдвигов от 6.03 до 6.27 м.д. Сигналы полиизопрена на ^1H ЯМР-спектрах в указанной области отсутствуют (рис. 3.17).

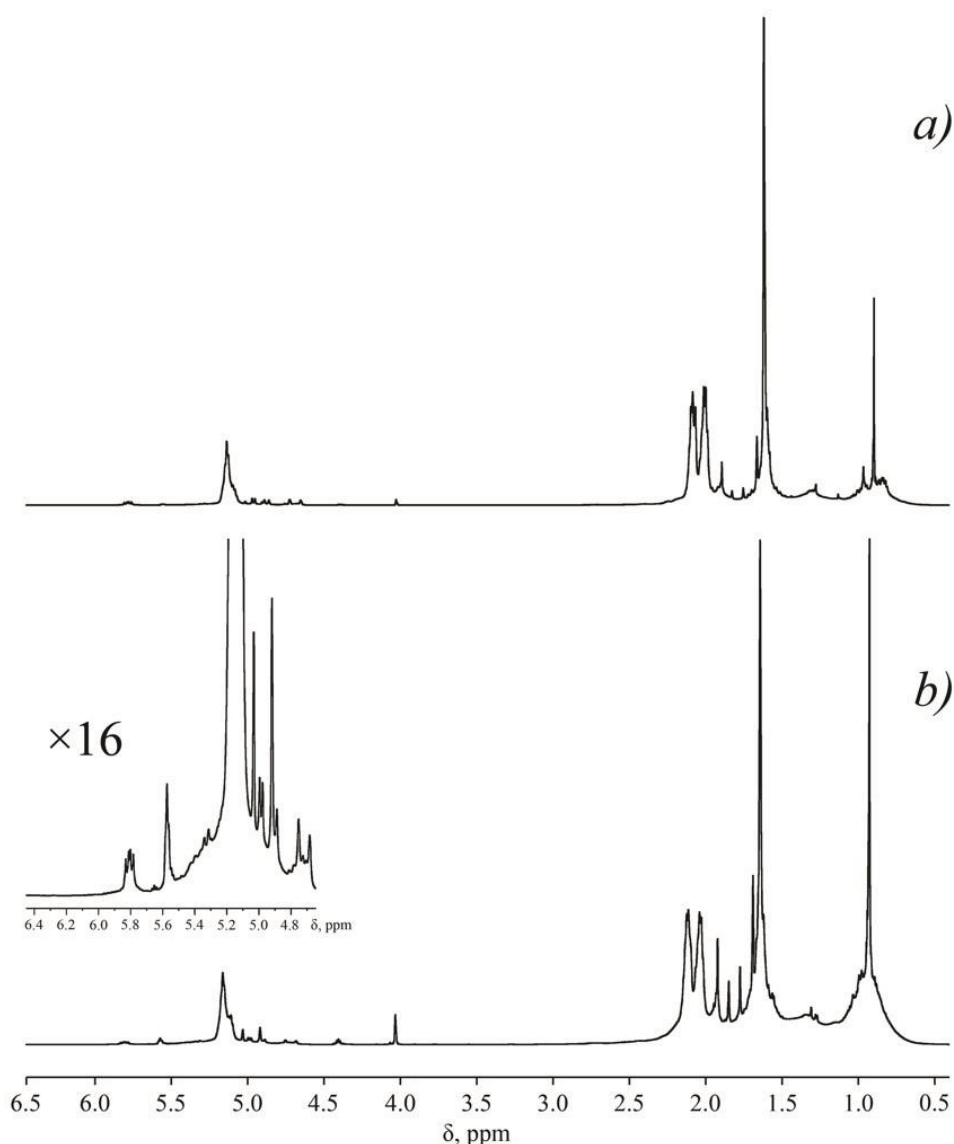


Рисунок 3.17 – ^1H ЯМР-спектр образца полиизопрена КПИ-2, полученного в присутствии иницирующей системы TiCl_4 –*трет*-бутилхлорид.

На основании приведенных выше данных ^{13}C ЯМР-спектров следует сделать вывод о полном отсутствии сопряженных концевых групп в

исследуемых образцах полиизопрена или о содержании данных групп ниже уровня чувствительности, применяемого ЯМР-спектрометра (менее 0.1 мол.%).

Из данных ^{13}C ЯМР-спектров было найдено количественное содержание структурных звеньев полимерной цепи полиизопрена, полученного при разных значениях конверсий мономера и температурах процесса (табл. 3.7).

Таблица 3.7 – Содержание структурных звеньев ненасыщенной части полимерной цепи полиизопрена при разной температуре процесса (Т) и конверсиях мономера (К). Условия процесса полимеризации представлены на рис. 3.1, соотношение компонентов каталитической системы $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}/\text{TiCl}_4=300$.

Т, °С	К, %	Содержание структурных звеньев (мол.%)							
		<i>транс</i> -1,4-				1,2-	3,4-		
		всего	«Г-Х»	«Х-Х»	«Г-Г»		всего	середина	конец
-78	13.3	93.0	55.0	20.0	18.0	3.5	3.5	3.0	0.5
	21.2	94.0	55.0	20.5	18.5	3.0	3.0	2.5	0.5
	26.5	93.0	55.0	20.0	18.0	3.5	3.5	3.0	0.5
	32.3	94.0	55.0	20.5	18.5	3.0	3.0	2.5	0.5
-20	11.7	95.0	63.0	17.0	15.0	2.0	3.0	2.0	1.0
	19.6	95.0	62.0	18.0	15.0	2.0	3.0	2.0	1.0
	24.3	95.0	61.0	18.0	16.0	2.0	3.0	2.0	1.0
	38.6	95.0	59.0	19.0	17.0	2.0	3.0	2.0	1.0
	77.0	95.0	59.0	19.0	17.0	2.0	3.0	2.0	1.0
+20	42.8	95.0	61	18	16	1.5	3.5	1.5	2.0

Ненасыщенная часть цепи полиизопрена состоит из 93-95 мол.% 1,4-*транс*-звеньев, 1.5-3.5 мол.% 1,2-звеньев и 3.0-3.5 мол.% 3,4-звеньев независимо от температуры процесса и конверсии мономера (табл. 3.7). Были рассчитаны значения ненасыщенности, количественного содержания начальных и концевых групп полиизопрена (табл. 3.8) [61]. Из данных табл. 3.8 видно, что экспериментальные значения ненасыщенности полиизопрена, найденные по данным ^{13}C ЯМР-спектров, всегда ниже 100 мол.%. Значения ненасыщенности полимера уменьшаются при этом при увеличении конверсии мономера и температуры процесса (табл. 3.8). Количественное содержание *трет*-

бутильных и хлорсодержащих групп в полиизопрене увеличивается с ростом конверсии мономера (табл. 3.8).

Таблица 3.8 – Ненасыщенность (Н), содержание начальных *трет*-бутильных ([ТБ]), концевых хлорсодержащих групп ([ТI+ТII]), а также функциональность полимера по начальным – $F_n(\text{ТБ})$ и концевым группам – $F_n(\Sigma\text{ТI}+\text{ТII})$ полиизопрена при температуре (Т).

Т, °С	Конверсия, мас. %	Н, мол%		[ТБ] мол. %	F_n $\Sigma(\text{ТБ})$	[ТI+ТII], мол. %	F_n $\Sigma(\text{ТI}+\text{ТII})$
		эксп.	расчет.				
-78	13.3	87	97	3.8	4.0	1.2	1.3
	21.2	86	96	4.4	5.1	1.4	1.7
	26.5	85	96	4.6	5.4	1.6	1.8
	32.3	83	96	5.1	6.2	1.7	2.1
-20	11.7	80	97	6.0	2.6	1.8	0.8
	19.6	79	96	7.1	2.9	2.6	1.1
	24.3	79	95	8.0	3.4	2.8	1.3
	38.6	77	94	8.5	3.7	3.5	1.6
	77.0	69	92	10.2	7.1	3.7	2.7
+20	42.8	73	92	13.1	3.0	8.8	1.9

С ростом выхода полиизопрена возрастает и функциональность полимера по *трет*-бутильным группам – $F_n \Sigma(\text{ТБ})$ и хлорсодержащим группам – $F_n \Sigma(\text{ТI}+\text{ТII})$ полимерной цепи изопрена. Значения $F_n \Sigma(\text{ТБ})$ и $F_n \Sigma(\text{ТI}+\text{ТII})$ в полимере, как правило, выше единицы, что говорит о содержании нескольких начальных и концевых групп. Это подтверждает то, что молекула синтезированного полимера является разветвленной. Из раздела 1.3.3 ясно, что формирование разветвленных макромолекул происходит из-за возникновения реакции передачи растущей цепи на двойную связь «своей» или «чужой» макромолекулы полимера. Полученные результаты табл. 3.8 подтверждают ранее предложенный механизм формирования разветвленных макромолекул в процессе полимеризации.

Таким образом, доминирующей структурой полимерной цепи полиизопрена, полученного на иницирующей системе $\text{TiCl}_4-(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, являются 1,4-*транс*-звенья с различным типом присоединения. Показано, что варьирование условий полимеризации практически не оказывает влияния на

содержание структурных звеньев в макромолекулах «катионного» полиизопрена. Независимо от условий полимеризации синтезированный полиизопрен характеризуется значениями функциональности по начальным и конечным звеньям, которые существенно выше единицы. Это говорит о том, что синтезированный полимер представляет из себя разветвленные макромолекулы с несколькими начальными и конечными группами, которые формируются из-за возникновения реакции передачи растущей цепи на двойную связь полимера. Важным преимуществом синтезированного полимера является присутствие конечных хлорсодержащих звеньев, которые могут повышать адгезию катионного полимера к различным типам поверхностей.

3.2.2.3 Кинетические закономерности реакции катионной полимеризации изопрена

Разработка новых и усовершенствование существующих технологий производства полимеров требует знание таких кинетических параметров процесса, как концентрация активных центров полимеризации (C_A), константы скорости реакций роста цепи (K_p) и т.д. Анализ литературных данных свидетельствует о немногочисленных сведениях по значениям кинетических констант для процессов катионной полимеризации изопрена [40, 82-85].

Как показано в разделе 3.2.3.2 изучаемый процесс полимеризации изопрена характеризуется первым порядком реакции по мономеру независимо от температуры процесса. Это совпадает с ранее полученными результатами для высоких конверсий изопрена, которые представлены в разделе 3.2.2.1. Это позволяет формально применить известные кинетические подходы к определению констант реакции роста цепи, основанные на анализе изменения среднечисленных молекулярных масс в ходе полимеризации [86]. Однако, из данных табл. 3.9 видно, что с ростом конверсии мономера значения среднечисленных молекулярных масс практически не изменяются. Кроме того, с ростом конверсии изопрена увеличивается полидисперсность полимера и уменьшается его ненасыщенность (табл. 3.9).

Таблица 3.9 – Зависимость конверсии изопрена (К), молекулярных характеристик, ненасыщенности (Н) и содержания начальных *трет*-бутильных групп $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$ в полиизопрене от продолжительности процесса полимеризации (t). Условия полимеризации: $[\text{C}_5\text{H}_8] = 4.0$ моль/л, $[\text{TiCl}_4] = 1.5$ моль/л, $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}/\text{TiCl}_4 = 300$, температура -20 °С, хлористый метилен.

τ, мин	К, мас.%	Молекулярные характеристики		Н, мол.%	Содержание $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$	
		$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n		мол.%	моль/л
0.5	7.2	3.0	3.6	81	5.8	0.017
1.0	11.7	3.1	3.7	80	6.0	0.028
2.0	19.6	3.1	3.8	79	7.1	0.056
3.0	24.3	3.1	3.9	79	8.0	0.078
3.5	29.8	3.1	4.1	78	8.9	0.115
5.0	38.6	3.2	5.0	77	-	-
10.0	60.4	3.8	10.2	74	-	-
16.0	77.0	5.1	25.6	69	-	-

Как видно из представленных хроматограмм полиизопрена (рис. 3.18), в ходе полимеризации существенно изменяется вид молекулярно-массового распределения полимера. С ростом конверсии изопрена на кривых ММР наблюдается увеличение в составе полиизопрена доли высокомолекулярной фракции, которая образуется в результате реакции передачи растущей цепи на полимер (рис. 3.18). Изменение температуры процесса полимеризации и исходной концентрации мономера не приводит к принципиальным изменениям описанных закономерностей.

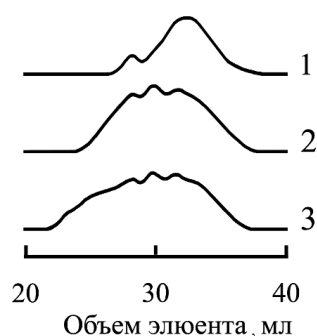


Рисунок 3.18 – Хроматограммы полиизопрена, полученного при конверсиях 19.6 (1), 60.4(2), 77.0 (3) мас.%. Условия полимеризации: $[\text{C}_5\text{H}_8] = 4.0$ моль/л, $[\text{TiCl}_4] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}/\text{TiCl}_4 = 300$, температура -20 °С, хлористый метилен.

Таким образом, отсутствие заметных изменений среднечисленных молекулярных масс с ростом конверсии мономера на фоне существенного увеличения полидисперсности полидиенов не позволяет использовать известный кинетический метод определения констант скоростей реакции роста цепи в процессах катионной полимеризации изопрена [47, 86].

В результате был разработан новый подход к определению кинетических параметров реакции катионной полимеризации изопрена. На основании методики количественного расчета содержания *трет*-бутильных звеньев, приведенного в работах [63, 64, 67-69], было рассчитано содержание начальных *трет*-бутильных звеньев в размерности мольный процент (в расчете на одно мономерное звено полиизопрена) и моль на литр реакционной массы. В качестве примера эти значения приведены в табл. 3.9 для полиизопрена, полученного при температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Как видно из данных табл. 3.9, с ростом конверсии мономера содержание начальных *трет*-бутильных звеньев в полиизопрене возрастает. Такое увеличение содержания *трет*-бутильных звеньев в размерности моль на литр реакционной массы и мольный процент связано с одновременным протеканием двух реакций ограничения роста цепи: передачей на *трет*-бутилхлорид и передачей на двойную связь макромолекулы. С последней реакцией связано уменьшение ненасыщенности полимера и увеличение его полидисперсности (табл. 3.9).

Как видно из рис. 3.1 и 3.2 в исследуемом процессе полимеризации изопрена отсутствует индукционный период, следовательно, скорость реакции инициирования значительно выше скорости реакции роста цепи. Это позволяет провести экстраполяцию зависимостей содержания начальных *трет*-бутильных звеньев в полиизопрене на нулевую конверсию мономера (рис. 3.19).

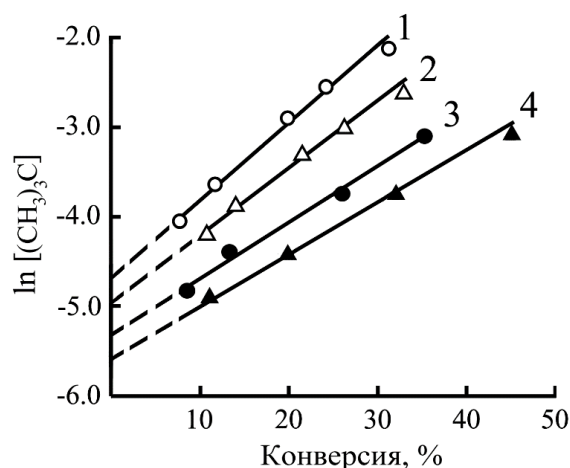


Рисунок 3.19 – Полулогарифмические зависимости содержания *трет*-бутильных звеньев ($\ln[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$) в реакционной массе от конверсии изопрена при исходной концентрации мономера 4.0 моль/л (1, 2) и 2.0 моль/л (3, 4) и температуре $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (1, 3) и $-78\text{ }^\circ\text{C}$ (2, 4). Условия полимеризации: $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}/\text{TiCl}_4 = 300$, $[\text{TiCl}_4] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (1, 2) и $0.75 \cdot 10^{-2}$ моль/л (3, 4), хлористый метилен.

Отсекаемые отрезки на оси ординат представляют собой значения начальных концентраций активных центров полимеризации для данных условий (табл. 3.10). Следует отметить, что найденные значения количества активных центров полимеризации являются реальными центрами, которые инициируют реакцию роста цепи, так как их определение проводится по экспериментально измеренному содержанию начальных *трет*-бутильных групп реальной полимерной цепи.

Изучаемая реакция полимеризации изопрена характеризуется первым порядком реакции по мономеру (рис. 3.2) и активным центрам полимеризации (рис. 3.19). На основании известного уравнения [86]:

$$V_p = K_p \cdot C_a \cdot C_m,$$

где V_p – скорость полимеризации (моль/л·мин), K_p – константа скорости роста цепи (л/моль·мин), C_a – концентрация активных центров полимеризации (моль/л) и C_m – исходная концентрация мономера (моль/л), были рассчитаны значения констант скоростей роста полимерной цепи (табл. 3.10).

Таблица 3.10 – Начальная скорость полимеризации (W_p), концентрация активных центров (C_a), константа скорости роста цепи (K_p) и эффективность использования тетраоксида титана (E_T) для катионной полимеризации изопрена на каталитической системе $TiCl_4-(CH_3)_3CCl$.

$[C_5H_8]$, моль/л	$[TiCl_4]$, моль/л	T, °C	W_p^* , моль/л· мин	C_a , моль/л	E_T , %	K_p , л/моль· мин
2.0	$7.5 \cdot 10^{-3}$	-78	0.88	0.004	53	110
		-20	0.35	0.005	66	40
4.0	$1.5 \cdot 10^{-2}$	-78	2.13	0.007	47	80
		-20	0.90	0.009	60	30

*Скорость полимеризации за 15 с процесса.

Независимо от условий полимеризации и природы мономера скорость полимеризации изопрена увеличивается при снижении температуры процесса (табл. 3.10). Для катионной полимеризации ненасыщенных соединений такая зависимость встречается достаточно часто и объясняется различными причинами, в том числе и формированием активных центров полимеризации различного строения при разных температурах [87, 88].

Как видно из данных табл. 3.10, во всех случаях с ростом температуры процесса наблюдается некоторое увеличение концентрации активных центров полимеризации. Следует отметить высокую эффективность использования кислоты Льюиса (тетраоксида титана) в изучаемых каталитических системах, которая находится на уровне 50 % и более и также заметно возрастает с ростом температуры процесса полимеризации (табл. 3.10).

С другой стороны, увеличение температуры полимеризации во всех случаях приводит к уменьшению значений констант скоростей реакции роста цепи. Так, значения K_p для полимеризации изопрена при исходной концентрации мономера 2.0 моль/л и температурах -20 °C и -78 °C составляют 40 и 110 л/моль·мин соответственно. При увеличении исходной концентрации изопрена независимо от температуры полимеризации значения K_p заметно уменьшаются (табл. 3.10).

Таким образом, разработан новый метод определения концентраций активных центров полимеризации и констант скоростей роста цепи для реакции

катионной полимеризации изопрена. Метод заключается в идентификации и количественном расчете содержания начальных звеньев полимерной цепи катионных полидиенов при различной конверсии и экстраполяции полученных значений на нулевую конверсию мономера. С использованием разработанного метода определены концентрации активных центров для полимеризации изопрена, рассчитаны константы скорости реакции роста цепи, которые находятся на уровне 30-110 л/моль·мин. Показано, что независимо от природы мономера константа скорости роста цепи увеличивается при уменьшении температуры полимеризации и исходной концентрации мономера.

3.2.3 Заключение по исследовательской части работы

Таким образом, из изученных каталитических систем на основе различных кислот Льюиса оптимальной является система, состоящая из $TiCl_4$ и $(CH_3)_3CCl$. Данная оригинальная каталитическая система обеспечивает количественный выход полностью растворимого полиизопрена, а также возможность регулирования молекулярных характеристик полимера. Тетрахлорид титана является доступной и дешевой кислотой Льюиса, широко применяемой в нашей стране для производства каучуков. *Трет*-бутилхлорид является промышленно производимым реагентом, расход которого в процессе будет небольшим вследствие организации рецикла этого легкокипящего компонента со стадии дегазации на стадию подготовки шихты. В процессе полимеризации используются технологически удобные температуры (20 °С) и продолжительность реакции (2-4 часа).

3.3 Разработка технологии производства алифатических углеводородных смол на основе изопрена

3.3.1 Основные технические решения процесса получения алифатических углеводородных смол на основе изопрена

При разработке технологии производства алифатических углеводородных смол на основе изопрена были выбраны следующие технические решения:

1. Процесс полимеризации изопрена проводится в среде *трет*-бутилхлорида под действием каталитической системы $TiCl_4$ –*трет*-бутилхлорид.
2. Исходная концентрация изопрена в *трет*-бутилхлориде составляет 4 моль/л (35 мас.%).
3. Дозировка тетрахлорида титана в расчете на изопрен составляет 1 мас.%.
4. Концентрация раствора $TiCl_4$ в *трет*-бутилхлориде составляет 25 мас.%.
5. Общее время полимеризации изопрена составляет 120-140 мин, что обеспечивает полную конверсию мономера в полимерах (рис. 3.1)
6. Температура процесса полимеризации – 20-30 °С.
7. Мольное соотношение *трет*-бутилхлорида к тетрахлориду титана на стадии полимеризации находится на уровне 300-350.
8. Дезактивация катализатора проводится циклогексанолом. Массовое соотношение циклогексанола к $TiCl_4$ составляет 4:1.
9. Стабилизация полученной алифатической углеводородной смолы осуществляется стабилизатором Ирганокс 1010 из расчета 0.1 мас.% на полимер.
10. Дегазация реакционной массы проводится в две стадии. На первой стадии при атмосферном давлении отгоняется *трет*-бутилхлорид, на второй стадии проводится вакуумная отгонка «тяжелых» углеводородов (димер-тримерной фракции изопрена, и непрореагировавших остатков циклогексанола).
11. Расход трет-бутилхлорида в расчете на полученный полимер составляет 3 мас.% и обусловлен присоединением фрагментов *трет*-бутилхлорида к началу и концу полимерной цепи полиизопрена (см. раздел 3.2.3.2).

3.3.2 Разработка технологической схемы процесса получения алифатических углеводородных смол

На рис. 3.13 представлена принципиальная схема получения алифатических углеводородных смол из изопрена с использованием каталитической системы $TiCl_4$ – $(CH_3)_3CCl$.

3.3.2.1 Узел подготовки исходной шихты и раствора катализатора

Приготовление исходной шихты проводится в аппарате 5а, представляющим собой емкость с мешалкой или емкость, снабженную контуром циркуляции и насосом. Изопрен из емкости хранения 1 подается в аппарат 5а, где смешивается с заданным количеством *трет*-бутилхлорида, который подается из емкости хранения возвратного растворителя (*трет*-бутилхлорида) 4. Кроме того, в аппарат 5а может подаваться *трет*-бутилхлорид из емкости хранения 2. Дозировка компонентов осуществляется по уровнемерам емкостей 1, 2, 4 и 5. Приготовленная шихта из аппарата 5а перекачивается в расходную емкость 5б, откуда подается насосом с заданной скоростью на узел полимеризации в реактор 7а. Раствор катализатора готовится в аппарате 6, представляющим собой емкость с мешалкой, куда подается заданное количество *трет*-бутилхлорида из емкости 2 и тетрахлорида титана из емкости 3. Готовый раствор тетрахлорида титана в *трет*-бутилхлориде подается насосом с заданной скоростью на узел полимеризации в аппарат 7а.

3.3.2.2 Узел полимеризации изопрена

Полимеризация изопрена проводится в последовательно соединенных реакторах с мешалками 7а и 7б, снабженных рубашкой и циркуляционными контурами, состоящими из насосов и теплообменников 8а и 8б. Исходная шихта и раствор тетрахлорида титана поступают в нижнюю часть реактора 7а. Тепло, выделяющееся в ходе процесса реакции полимеризации изопрена, отводится через рубашку аппарата 7а, а также через теплообменник 8а, в которые подается охлаждающая вода. Время пребывания реакционной массы в реакторе 7а составляет 50-60 минут при температуре 20-30 °С, что обеспечивает достижение конверсии изопрена на уровне 50-60 мас.% (рис. 3.1). Далее реакционная масса подается в аппарат 7б, где за аналогичное время образуется полимер с конверсией мономера, равной 100 мас.%.

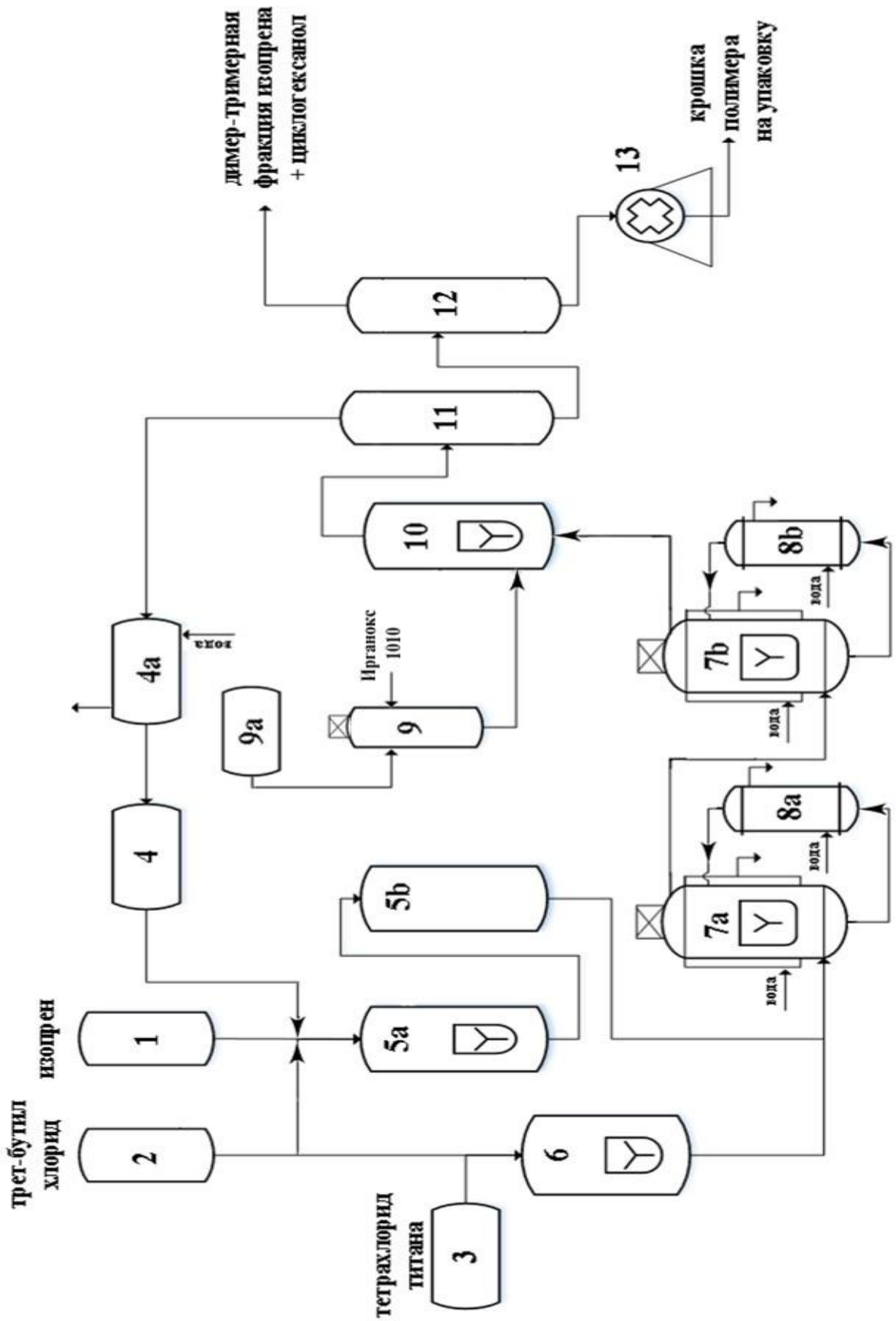


Рисунок 3.20 – Принципиальная технологическая схема получения алифатических углеводородных смол на основе изопрена.

Так как реакция полимеризации изопрена имеет первый порядок по мономеру (см. раздел 3.2.3, рис. 3.4), то процесс полимеризации изопрена в реакторах 7а и 7б протекает со стационарной скоростью, что обеспечивает равномерный теплосъем процесса по двум аппаратам и не допускает перегрева реакционной массы в первом аппарате полимеризации 7а. После достижения 100 мас.% конверсии мономера реакционная масса из реактора 7б поступает на узел дезактивации и выделения полимера.

3.3.2.3 Узел дезактивации и выделения полимера

Предварительно в емкости с мешалкой 9 готовится раствор стабилизатора Ирганокса 1010 в циклогексаноле, который подается из емкости хранения 9а. Дезактивация и стабилизация полимера протекает в аппарате с мешалкой 10. Для этого в нижнюю часть аппарата 10 подается раствор стабилизатора Ирганокса 1010 в циклогексаноле из емкости с мешалкой 9. Для эффективного смешения полимеризата с дезактиватором и стабилизатором реакционная масса может дополнительно циркулироваться насосом по контуру аппарата 10. Дезактивированный полимеризат поступает на узел двухступенчатой дегазации, где в пленочном испарителе 11 при атмосферном давлении отгоняют *трет*-бутилхлорид, который конденсируется в теплообменнике 4а и поступает в емкость возвратного растворителя 4 на узел подготовки шихты. Раствор полимера с нижней части аппарата 11 поступает в вакуумный пленочный испаритель 12, где отгоняется побочная димер-тримерная фракция изопрена и остатки непрореагировавшего циклогексанола. Полимер с нижней части аппарата 12 поступает на узел чешуирования в аппарат 13, на котором получают крошку полимера, которую направляют на стадию упаковки.

3.3.3 Расчет материального баланса производства

Основные положения для расчета материального баланса

Материальный баланс узла подготовки исходных реагентов и полимеризации представлены в табл. 3.11 и рассчитаны на условную производительность 1000 кг/ч изопрена.

Таблица 3.11 – Материальный баланс узла подготовки и полимеризации исходных реагентов (расчет в кг/час).

Компоненты	Изопрен, Емк.1	ТБХ- возврат, Емк. 4	Шихта, Емк. 5а, 5b	Раствор TiCl ₄ , Емк. 6	Сырье в реактор, Емк. 7а	Продукты Реактора Емк. 7b
Изопрен	1000	0	1000	0	1000	0
ТБХ (подпитка)	0	0	0	30	30	0
ТБХ (возврат)	0	1838	1838	0	1838	1838
TiCl ₄	0	0	0	10	10	10
Циклогексанол	0	0	0	0	0	0
Продукт дезактивации катализатора	0	0	0	0	0	0
Стабилизатор	0	0	0	0	0	0
Димер- тримерная фракция	0	0	0	0	0	30
Алифатическая смола	0	0	0	0	0	1000
Итого	1000	1838	2838	40	2878	2878

Материальный баланс стадии дезактивации и выделения представлены в табл. 3.12 и рассчитаны на условную производительность 1000 кг/ч изопрена.

Таблица 3.12 – Материальный баланс стадии дезактивации и выделения полученной алифатической смолы (расчет кг/час).

Стадии	Стадия дезактивации, Емк. 10	Продукты на выходе, Емк. 10	Дегазация I ступени,		Дегазация II ступени,		Смола, Емк. 13
			Верх Емк. 11	Низ Емк. 11	Верх Емк. 12	Низ Емк. 12	
Изопрен	0	0	0	0	0	0	0
ТБХ (подпитка)	0	0	0	0	0	0	0
ТБХ (возврат)	1838	1838	1838	0	0	0	0
TiCl ₄	10	0	0	0	0	0	0
Циклогексанол	40	10	0	10	10	0	0
Продукт дезактивации катализатора	0	40	0	40	0	40	0
Стабилизатор	1	1	0	1	0	1	0
Димер-тримерная фракция	30	30	0	30	30	0	0
Алифатическая смола	1000	1000	0	1000	0	1000	1041
Итого	2919	2919	1838	1081	40	1041	1041

3.3.4 Расчет экономики процесса производства

Расходные нормы сырья и вспомогательных материалов на 1 тонну изопрена

Таблица 3.13 – Расчет себестоимости АУС по сырьевым компонентам.

Компоненты	Расход компонентов на 1 т АУС, кг	Цена компонента за 1 кг, руб.	Стоимость компонентов за 1т АУС, руб.
Изопрен	1000	100 р/кг	100000
<i>Трет</i> -бутилхлорид	30	300р/кг	9000
TiCl ₄	10	70р/кг	7000
Циклогексанол	40	60р/кг	2400
Стабилизатор	1	250р/кг	250

Итого себестоимость по сырью получаемой смолы в расчете на 1000 кг исходного изопрена составляет 112 350 руб (табл. 3.13). Согласно материальному балансу табл. 3.12 из 1000 кг изопрена 1041 кг алифатических углеводородных смол на основе изопрена (табл. 3.12). Таким образом, себестоимость готовой продукции в расчете на 1 тонну составляет:

$$112\ 350 : 1041 = 107\ 925 \text{ руб}$$

Принимаем накладные расходы в размере 100 % от себестоимости товарного продукта по сырью, тогда себестоимость получаемой смолы составляет 215 850 руб за 1 тонну. Исходя из средней стоимости аналогичных алифатических углеводородных смол на российском рынке (300 000 руб за 1 тонну) рентабельность производства составляет:

$$(300\ 000 - 215850) : 215850 = 39 \%$$

Таким образом, производство алифатических углеводородных смол является высокорентабельным и прибыльным.

3.4 Практические аспекты работы

Полимер изопрена, полученный на каталитической системе TiCl₄-*трет*-бутилхлорид, представляет собой белый твердый порошок с плотностью на

уровне 0.92 г/см^3 , температурой размягчения по методу «кольца и шара» на уровне $110\text{-}115 \text{ }^\circ\text{C}$, полностью растворим в алифатических, ароматических и хлорсодержащих растворителях.

На рис. 3.21 представлена термограмма «катионного» полиизопрена, синтезированного на каталитической системе TiCl_4 –*трет*-бутилхлорид.

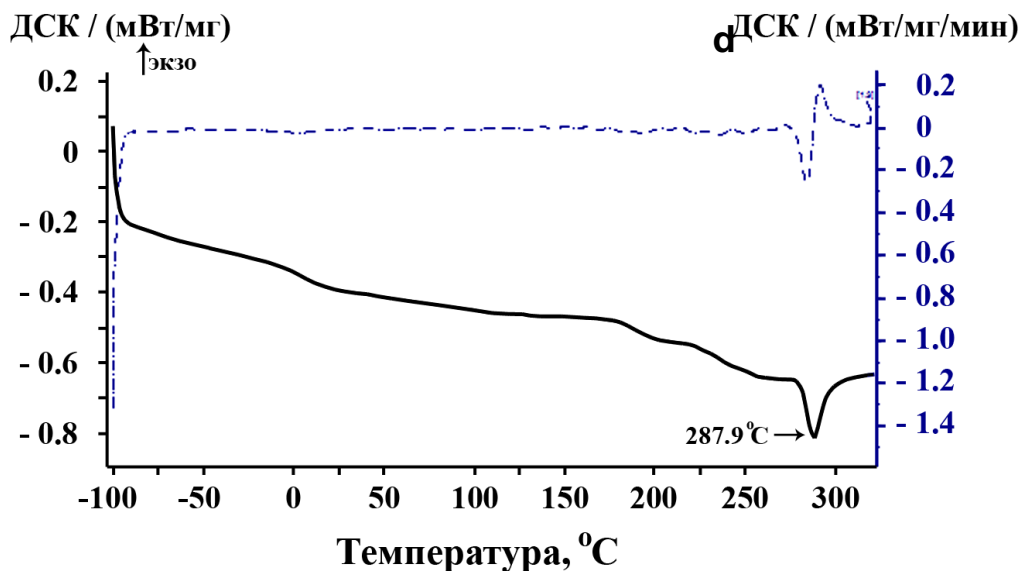


Рисунок 3.21 – Термограмма «катионного» полиизопрена, синтезированного на каталитической системе TiCl_4 –*трет*-бутилхлорид. Скорость нагрева 10 К/мин .

Как видно из данных рис. 3.21, в образце полиизопрена отсутствуют четко выраженные температурные переходы в интервале от $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ до $287 \text{ }^\circ\text{C}$. Это говорит о том, что в микроструктура полимера не характеризуется регулярным расположением звеньев. Температура разложения «катионного» полиизопрена находится на уровне $290\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Синтезированный полимер изопрена был испытан в качестве пластификатора резиновых смесей боковины радиальных шин. Для этого была осуществлена наработка опытной партии данного полимера в автоклаве. Полученные результаты сравнивали с контрольной резиновой смесью, приготовленной с применением традиционного пластификатора – масла ПН-6.

Резиновые смеси для проведения испытаний готовили в две стадии: на первой стадии получали маточную резиновую смесь в резиносмесителе PolyLab, на второй стадии вводили вулканизирующую группу на лабораторных вальцах.

Первый образец вулканизата характеризовался показателями вязкости по Муни на уровне 84.4 усл. ед., а второй образец – 89.3 усл. ед. Прослеживающая зависимость комплексной вязкости от деформации второго образца характеризуется более высокими показателями вязкости (рис. 3.22).

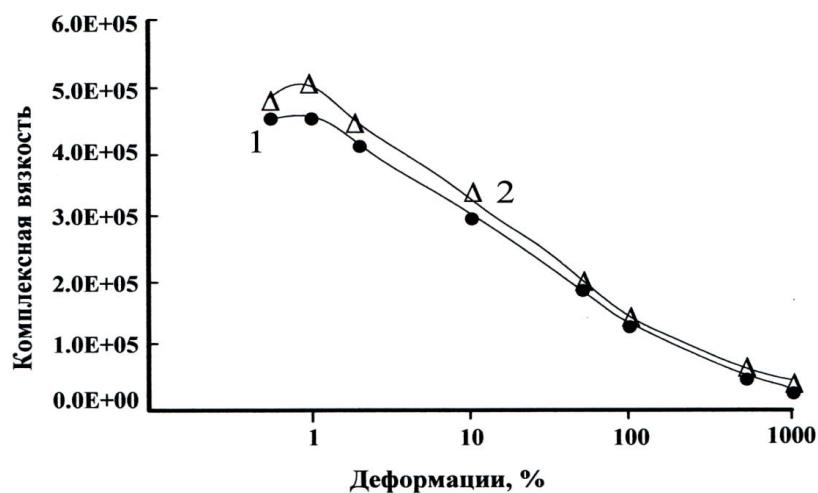


Рисунок 3.22 – Зависимость комплексной вязкости резиновой смеси от деформации. 1 – первый образец, полученный при использовании традиционного пластификатора – масла ПН-6, 2 – второй образец, полученный при использовании полиизопрена.

По показателям пластоэластических свойств выявлено, что оба образца обладают аналогичными технологическими свойствами (рис. 3.23).

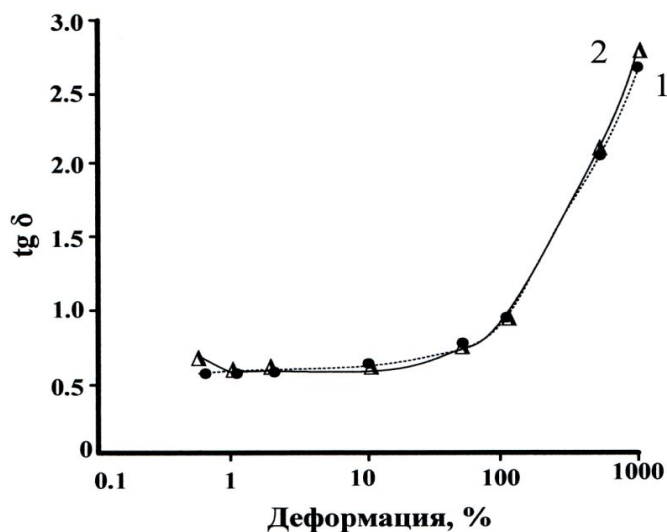


Рисунок 3.23 – Варьирование пластических свойств вулканизатов при различной деформации.

Физико-механические показатели и характеристики образцов вулканизатов резиновых смесей приведены в табл. 3.14 и на рис. 3.24.

Таблица 3.14 – Характеристики вулканизатов резиновых смесей.

Определяемая характеристика	Первый образец	Второй образец
Минимальный крутящий момент, дН·м	2.8	3.0
Максимальный крутящий момент, дН·м	12.6	13.1
Время начала вулканизации, мин	3.4	2.6
Оптимальное время вулканизации, мин	12.1	12.4

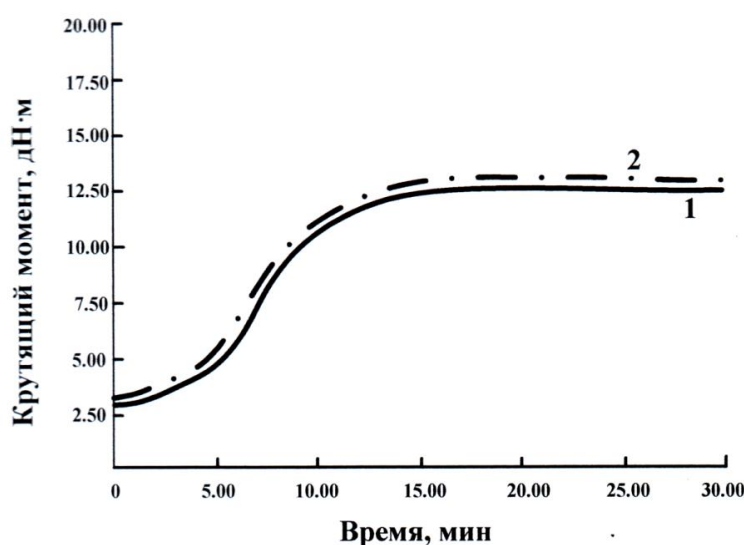


Рисунок 3.24 – Влияние природы пластификатора на вулканизированные показатели резиновой смеси. 1 – первый образец (ПН-6), 2 – второй образец на олигомере изопрена

На основании данных табл. 3.14 и рис. 3.24 можно сделать вывод, что второй образец характеризуется меньшим временем начала процесса вулканизации. Вероятнее всего, это связано с тем, что синтезированный полиизопрен является реакционноспособным продуктом в ходе процесса вулканизации.

Синтезированные вулканизаты были испытаны на динамическую выносливость и прочностные свойства (табл. 3.15). Как следует из данных табл. 3.15, по ряду показателей (условное напряжение при удлинении, условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве) образец, полученный на полиизопрене, уступает по свойствам образцу №1.

Таблица 3.15 – Характеристики вулканизатов.

Определяемая характеристика	Образец № 1	Образец № 2
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	5.7	6.4
Условная прочность при растяжении, МПа	23.7	21.9
Относительное удлинение при разрыве, МПа	720	660
Температура стеклования, °С	-65	-65
Динамическая выносливость при многократном растяжении ($\epsilon = 50$ %), тыс. циклов	122	158

При этом такой аспект вероятнее всего связан со структурными преобразованиями, протекающими в процессе вулканизации. Важно отметить, что при аналогичных показателях температур стеклования двух образцов, значения динамической выносливости при многократном растяжении образца № 2 значительно выше, чем у первого образца.

На основании полученных данных установлено, что вулканизаты резиновых смесей на основе «катионного» полиизопрена характеризуются более высокими показателями динамической выносливости при многократном растяжении, по сравнению с вулканизатами, полученными при использовании традиционного пластификатора – масла ПН-6. В результате проведенных испытаний «катионный» полиизопрен рекомендован для проведения опытно-промышленных испытаний для производства резиновых смесей в шинной промышленности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Процесс получения алифатических углеводородных смол на основе реакцией катионной полимеризации в присутствии каталитической системы $TiCl_4$ –*трет*-бутилхлорид характеризуется первым порядком по мономеру.
2. Применение каталитической системы $TiCl_4$ –*трет*-бутилхлорид позволяет получить полностью растворимые алифатические углеводородные смолы на основе изопрена независимо от конверсии мономера и соотношения компонентов каталитической системы.
3. Регулирование молекулярных параметров синтезированного полиизопрена происходит за счет варьирования условий полимеризации и соотношения компонентов каталитической системы.
4. На основании данных ЯМР-спектроскопии высокого разрешения определена микроструктура ненасыщенной части полимерной цепи, которая содержит в своем составе 1,4-*транс*-звеньев регулярного и инверсного типов присоединения, а также небольшое количество 1,2- и 3,4-звеньев.
5. Найдены начальные и концевые группы полимерной цепи полиизопрена, которые соответствуют *трет*-бутильной группе фрагментам инициатора полимеризации, а также концевым хлорсодержащим звеньям 4,1-*транс*- и 4,3-структур.
6. На основании данных ЯМР-спектров разработана новая методика определения кинетических параметров реакции катионной полимеризации изопрена на каталитической системе $TiCl_4$ –*трет*-бутилхлорид. В результате применения данной методики определены значения начальная скорость процесса, а также концентраций активных центров полимеризации и константы скорости роста полимерной цепи.
7. На основании экспериментальных данных разработана новая принципиальная технологическая схема получения алифатических

углеводородных смол на основе изопрена путем реакции катионной полимеризации на каталитической системе $TiCl_4$ –*трет*-бутилхлорид. Произведены расчеты материального баланса и экономики промышленного процесса получения полимеров изопрена методом катионной полимеризации.

8. Проведены успешные предварительные испытания по применению синтезированного полимера в качестве пластификаторов резиновых смесей.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vairon, J.P. Industrial Cationic Polymerization: An Overview; in Cationic Polymerization: mechanisms, Synthesis and Applications, (Ed.: K. Matyjaszewski) / J.P. Vairon, N. Spassky. New York: Marcel Dekker, 1996. Ch.8, 703.
2. Mildenberg, R. Hydrocarbon Resins / R. Mildenberg, M. Zander, G. Collin. Weinheim: VCH, 1997. 175.
3. Kennedy, J.P. Carbocationic polymerization / J.P. Kennedy, E. Marechal. N.Y.: Wiley, 1982. 510.
4. Grant, A. Petroleum resins / A. Grant, A.E. Russel. Menlo Park: California, 1978. 137.
5. Думский, Ю.В. Химия и технология нефтеполимерных смол / Ю. В. Думский, Б. И. Но, Г. М. Бутов. Москва: Химия, 1999. 312 с.
6. Алиев, В.С. Синтетические смолы из нефтяного сырья / В.С. Алиев, Н.Б. Альтман. М.: Химия, 1965. 252 с.
7. Розенцвет, В.А. Катионная полимеризация сопряженных диенов / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, Ю.Б. Монаков. М.: Наука, 2011. 241 с.
8. Peng Y.X., Liu J.L., Cun L.F. *J. Polym. Sci.* **1996**, *34*, № 17, 3527.
9. Пат. 3577398 США, МПК С 08 D 3/04. Synthetic resin / H.A. Pace, V.J. Anhorn. 1971. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
10. Пат. 102382259 А Китай, МПК С 08 F 240/00, 8/26, 8/04, 6/00. Method for preparing styrene modified C₅ petroleum resin / S. Xiangdong, P. Zhenbo, W. Bin. 2010. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
11. Возный, С.И. Долговечные материалы для дорожной разметки / С.И. Возный, А.А. Артеменко, С.М. Евтеева, А.В. Кочетков. Саратов: ИЦ «ПАТА», 2011. 54 с.

12. Аксенов, В.И. Анализ производства синтетического каучука в России в 2009-2013 годах и перспективы развития / В.И. Аксенов, А.И. Рахматуллин, В.Л. Золотарев // Тезисы доклада IV Всероссийской конференции «Каучук и резина – 2014: традиции и новации». Москва: Экспоцентр, 2014. 19 с.
13. Яковлева, С.А. Импорт стирольных полимеров и углеводородных полимеров / С.А. Яковлева // Тезисы доклада IV Научно-практической конференции «Клеи и герметики – достижения, рынок, сырье». Москва: Экспоцентр, 2018. 29 с.
14. Пат. 3987123 США, МПК С 08 F 15/04 Petroleum resins / A. Lepert. 1976. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
15. Беренц, А.Д. Переработка жидких продуктов пиролиза / А.Д. Беренц, А.Б. Воль-Эпштейн. М.: Химия, 1985. 216 с.
16. Мухина, Т.Н. Пиролиз углеводородного сырья / Т.Н. Мухина, Н.Л. Барабанов, С.Е. Бабаш. М.: Химия, 1987. 240 с.
17. Salari D., Jodaei A. Petroleum Resin Preparation by Cationic Polymerization of Pyrolysis Gasol. *Iran. Polym. J.* **2006**, 15 (1), 55.
18. Пат. 2734 046 США, НК 260-82. Process for preparing petroleum resins / J.F. Nelson, R.R. Leary, F.W. Baner. 1956. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
19. Пат. 2894937 США, НК 260-82. Process for preparing petroleum resins II / F.W. Baner, J.F. Nelson, R.F. Leary. 1959. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
20. Пат. 3709854 США, МПК С 08 F 15/04, 15/42. Petroleum resins / P. Herworth, I. Ripley, N. Scott. 1973. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
21. Пат. 3817953 США, МПК С 08 F 15/04, 15/42. Petroleum resins / D.A. Younger. 1974. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.

22. Пат. 3865797 США, МПК С 08 F 15/42. Process for the production of petroleum resins of varying softening points / D.R. Joy. 1975. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
23. Пат. 4008360 США. МПК С 08 F 240/00. Process for producing of petroleum resin / К. Kudo, Y. Kitagawa, Н. Kuribayashi. 1977. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
24. Пат. 4048424 США. МПК C08F 212/34. Novel hydrocarbon resins and process for preparation thereof /A. Kamakura, Н. Kawasaki, Н. Takahata; R. Iwata, Y. Toyama. 1977. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
25. Пат. 4068062 США, МПК С 08 F 2/00, 10/00. Polymerizing C₅ and C₆ olefins and diolefins with hydrocarbonyl halide to produce narrow molecular weight petroleum resins having low softening points / A. Lepert. 1978. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
26. Пат. 4078132 США, МПК С 08 F 2/00, 4/00, 4/42. Process for preparing petroleum resins having low softening points and narrow molecular weight ranges / A. Lepert. 1978. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
27. Пат. 6479598 В1 США, МПК С 08 F 2/04. Petroleum resins and their production with BF₃ catalyst / К. L. Tervuren, M. L. Garcia, J. H. Clark, К. Wilson. 2002. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
28. Пат. 6605680 В1 США, МПК С 08 Н 5/00. Low color, aromatic modified C₅ hydrocarbon resins / С. Donker, E. Gielens, G.A. Verrijzer. 2003. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.

29. Пат. 101503495 А Китай, МПК С 08 F 240/00. Preparation of alpha-pinene modified C₅ hydrocarbon resin / S. Xiangdong, B. Wang. 2009. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
30. Пат. 101638455 А Китай, МПК С 08 F 240/00, 4/14, 8/04. Method for preparing petroleum resin by using supported AlCl₃ catalyst / L. Zhang, Y. Heng, M.J. Shan, J. Caitian, X.M. He. 2009. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
31. Хакимуллин Р.Р., Назаров А.А., Вилохин С.А. *Вестник Казанского технологического университета*. **2012**, 15, 154.
32. Bennevault-Celton V., Badi N., Cheradame H. *Europ. Polym. J.* **2009**, 45, 837.
33. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Korovina N.A., Ivanova V.P., Kostjuk S.V. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 128, № 3, 1771.
34. Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Коровина Н.А. *Химия и химическая технология*. **2012**, 55, № 10, 75.
35. Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Коровина Н.А., Монаков Ю.Б. *Доклады АН*. **2008**, 420, № 1, 55.
36. Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Коровина Н.А., Новаков И.А. *Кинетика и катализ*. **2015**, 56, № 2, 146.
37. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Korovina N.A., Kostjuk S.V. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 2694.
38. Розенцвет, В.А., Козлов В.Г., Коровина Н.А., Иванова В.П. *Журнал прикладной химии*. **2011**, 84, № 9, 1499.
39. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G. *Russ. Chem. Bull.* **2007**, 56, 1359.
40. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Korovina N.A., Novakov I.A., Kostjuk S.V. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, 215, 1239.

41. Rozentsvet V.A., Korovina N.A., Ivanova V.P., Kuznetsova M.G., Kostjuk S.V. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 3297.
42. Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Коровина Н.А., Монаков Ю.Б. *Высокомолекулярные соединения.* **2010**, *52*, 1826.
43. Пат. 2777890 США, МПК С 07С 2/40; С 08 F 36/04. Process of preparing oily butadiene polymers and products thereof / K. Carolk. 1957. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
44. Ferington T.E., Tobolsky A.V. *J. Polym. Chem.* **1958**, *31*, № 8, 25.
45. Gaylord N.G., Kossler J., Stolka M., Vodehnal J. *J. Polym. Sci.: Part A.* **1964**, *6*, 3969.
46. Плеш, П. Катионная полимеризация / П. Плеш. М.: МИР, 1966. 562 с.
47. Монаков, Ю.Б. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов / Ю.Б. Монаков, Г.А. Толстиков. М.: Наука, 1990. 217 с.
48. Капустин, В.М. Химия и технология переработки нефти / В.М. Капустин, М.Г. Рудин. М.: Химия, 2013. 496 с.
49. Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Зиганшина Э.Ф., Борейко Н. П. *Высокомолекулярные соединения.* **2008**, *50A*, № 10, 1770.
50. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Ziganshina E.F., Boreiko N.P., Khachaturov A.S. *Russ. J Appl. Chem.* **2009**, *82*, 148.
51. Розенцвет В.А., Хачатуров А.С., Иванова В.П. *J. Polym. Sci., Ser A.* **2009**, *51*, 870.
52. Puskas J.E., Peres C., Hayart-Soytas S., Peruch F., Deffieux A., Dabney D.E., Lindsay A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 2181.

53. Розенцвет В.А., Зиганшина Э.Ф., Козлов В.Г., Борейко Н.П. *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. **2011**, 53, № 2, 86.
54. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Ziganshina E.F., Boreiko N.P. *Int. J. Polym. Analys. Charact.* **2009**, 14, № 7-8, 631.
55. Kostjuk S.V., Ouardad S., Absalon C., Ganachaud F., Puskas J.E. *Macromolecules*. **2011**, № 8, 1579.
56. Ouardad S., Peruch F., Deffieux A. *J. Polym. Chem.* **2012**, 1, № 2, 2251.
57. Rozentsvet V.A. Kozlov V.G., Ziganshina E.F., Boreiko N.P., Kostjuk S.V. *J. Polym. Int.* **2013**, 62, № 2, 817.
58. Ouardad S., Lebarbe T., Deffieux A., Peruch F. *Polym. Chem.* **2013**, 4, 407.
59. Ouardad S., Wirotius A.-L., Kostjuk S., Ganachaud F., Peruch F. *RSC Advances*. **2015**, 6, 1273.
60. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Korovina N.A., Stotskaya O.A., Gnezdilov O.I., Kostjuk S.V. *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, 217, 1860.
61. Rozentsvet V.A. Korovina N.A., Stotskaya O.A., Kuznetsova M.G., Peruch F. Kostjuk S.V. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016**, 54, 2430.
62. Коровина, Н. А. Влияние природы компонентов каталитической системы на катионную полимеризацию 1,3-пентадиена / Коровина Н. А. : автореферат диссертации кандидата химических наук : 02.00.06 Ярослав. гос. техн. ун-т (ЯГТУ). - Ярославль, 2014. - 24 с.
63. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Sablina N.A., Stotskaya O.A., Peruch F. Kostjuk S.V. *Polym. Chem.* **2017**, 8, 926.
64. Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Стоцкая О.А., Саблина Н.А., Иванова В.П., Толстой П.М. *Известия АН: Сер. Хим.* **2017**, № 6, 1088.

65. Stotskaya, O.A. "Structure of Polyisoprene Synthesized with $t\text{BuCl/TiCl}_4$ Initiating System / O.A. Stotskaya, N.A. Korovina, V.A. Rozentsvet // 11th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists "Modern Problems of Polymer Science". Saint-Petersburg, Russia: VVM Publishing Ltd., 2015. p.72.
66. Stotskaya, O.A. «The investigation of structure of cationic polyisoprene through the fractionation / O.A. Stotskaya, V.A. Rozentsvet, N.A. Sablina // 12th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists "Modern Problems of Polymer Science". Saint-Petersburg, Russia: VVM Publishing Ltd., 2016. 122 с.
67. Коровина, Н.А. Полимеризация изопрена на каталитической системе тетрахлорид титана – *трет*-бутилхлорид / Н.А. Коровина, В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, О.А. Стоцкая // Тезисы доклада IX Международной научно-практической конференции «Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии». Нижнекамск, 2016. 58 с.
68. Стоцкая, О.А. Катионная полимеризация изопрена под действием высокоэффективных титановых каталитических систем / О.А. Стоцкая, Н.А. Саблина, В.А. Розенцвет // Тезисы доклада III Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ». Новосибирск: Нижний Новгород, 2017. 587с.
69. Стоцкая, О.А. Кинетические параметры реакции катионной полимеризации изопрена» / О.А. Стоцкая, В.А. Розенцвет // Тезисы доклада XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры – 2017». Москва: Черноголовка, 2017, том 2, 73 с.
70. Stotskaya, O.A. The new insight into the mechanism of cationic polymerization of isoprene with initiating system $t\text{BuCl/TiCl}_4$ / O.A. Stotskaya, V.A. Rozentsvet, N.A. Sablina // 13th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists "Modern Problems of Polymer Science". Saint-Petersburg, Russia: VVM Publishing Ltd., 2017. 46 с.

71. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Ziganshina E.F., Boreiko N.P. *Polym. Sci., Ser A.* **2008**, *50*, 1038.
72. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Ziganshina E.F., Boreiko N.P., Monakov Yu.B. *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved, Khim. Khim. Tekhnol.* **2011**, *54*, 86.
73. Коровин, Н.В. *Общая химия 13-е изд., перераб. и доп.* / Н.В. Коровин, М.: «Академия», 2011. 496 с.
74. Golub M.A., Heller J. *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 937.
75. Priola A., Passerini N., Bruzzone M., Cesca S. *Angew. Macromol. Chem.* **1980**, *88*, 21.
76. Schulz D.N., Turner S.R. *Rubber Chem. Technol.* **1982**, *55*, 809.
77. Wang C., Huang X., Yang J. *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 1895.
78. Khachaturov A.S., Abramenko E.L., Drozdov V.A. *Zh. Vses. Khim. O-va im. D.I. Mendeleeva.* **1982**, *27*, 112.
79. Khachaturov A.S., Ivanova V.P. *Russ. J. General Chem.* **1984**, *54*, 1335.
80. Matsushita H., Negishi E. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4161.
81. Sauvet G., Vairon J.P., Sigwalt P. *Eur. Polym. J.* **1974**, *10*, 501.
82. Vairon J. P., Sigwalt P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, *5*, 569.
83. Kohjiya S., Imanishi Y., Higashimura T. *J. Polym. Sci.: Part A-1.* **1971**, *9*, 747.
84. Bennevault-Celton V., Delfour M., Cheradame H. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1620.
85. Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Коровина Н.А., Новаков И.А. *Доклады АН.* **2013**, *450*, 309.

86. Чирков, Н.М. / Н.М. Чирков, П.Е. Матковский, Ф.С. Дьячковский, М.: -
Химия, 1976. 416 с.
87. P. Sigwalt, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1998**, 132, 127.
88. Z. Fodor, Y. C. Bae, R. Faust, *Macromolecules.* **1998**, 31, 4439.