



You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice

Title: Wpływ kompleksów typu [sigma] oraz [my] na mikrostrukturę polibutadienu otrzymywanego w procesie polimeryzacji anionowej

Author: Radosław Kozak

Citation style: Kozak Radosław (2017). Wpływ kompleksów typu [sigma] oraz [my] na mikrostrukturę polibutadienu otrzymywanego w procesie polimeryzacji anionowej. Praca doktorska. Katowice: Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



**Uniwersytet Śląski
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Instytut Chemii
Zakład Chemii Materiałów i Technologii Chemicznej**

ROZPRAWA DOKTORSKA

Radosław Kozak

**Wpływ kompleksów typu σ oraz μ na mikrostrukturę
polibutadienu otrzymywanego w procesie
polimeryzacji anionowej**

Promotor: dr hab. inż. Marek Matlengiewicz, prof. UŚ

Katowice 2017



INSTYTUT CHEMII
UNIWERSYTETU ŚLĄSKIEGO

*Pracę badawczą wykonano w
Centrum Badań i Rozwoju
firmy Synthos S.A. w Oświęcimiu
we współpracy z Instytutem Chemii
Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach*

*Pracę doktorską realizowano
w ramach programu stypendialnego
Generacja Synthos*



GENERACJA SYNTHOS
program stypendialny dla studentów i doktorantów

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania promotorowi mojej pracy – Panu dr hab. inż. Markowi Matlengiewiczowi, prof. UŚ za okazaną życzliwość, zaufanie, wsparcie, cenne wskazówki oraz za pomoc otrzymaną podczas realizacji niniejszej pracy naukowej.

Dziękuję firmie Synthos S.A w Oświęcimiu za wsparcie finansowe oraz za umożliwienie wykonania pracy eksperymentalnej w Centrum Badawczo Rozwojowym, w szczególności dziękuję dyrektorowi dr inż. Jarosławowi Rogoży za umożliwienie nowej ścieżki rozwoju.

Szczególne podziękowania chciałbym złożyć pracownikom działu analitycznego Centrum Badań i Rozwoju firmy Synthos, w szczególności Izie Baraniec-Mazurek, Irminie Plicie oraz Lidii Krzywożyckiej-Pindel, za wytrwałość i nieocenioną pomoc w wykonaniu pomiarów analitycznych. Dodatkowo dziękuję także Pawłowi Wedzie, Barbarze Robak, Bartłomiejowi Janowskiemu i innym współpracownikom za wskazówki i inspiracje.

Najszczersze podziękowania składam mojej kochanej żonie Marcie i natenczas zrodzonemu synowi Stanisławowi, za wyrozumiałość, cierpliwość, poświęcenie i wsparcie, oraz za stworzenie dogodnych warunków pracy, bez których realizacja całego przewodu doktorskiego nie była by możliwa.

Chciałbym również serdecznie podziękować moim rodzicom za to, kim dzięki nim jestem i co w życiu osiągnąłem.

SPIS TREŚCI

WPROWADZENIE	- 7 -
1 CZĘŚĆ LITERATUROWA	- 9 -
1.1 Wykaz stosowanych skrótów i symboli.....	- 9 -
2 WSTĘP	- 16 -
2.1 Kauczuk syntetyczny	- 16 -
2.2 Mikrostruktura łańcucha (ko)polimeru dienowego	- 17 -
2.2.1 Spektroskopia w podczerwieni	- 21 -
2.2.2 Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR).....	- 25 -
2.3 Polimeryzacja anionowa	- 34 -
2.3.1 Mechanizm i etapy polimeryzacji anionowej dienów	- 35 -
2.3.2 Kinetyka polimeryzacji anionowej	- 36 -
2.3.3 Sterowanie mikrostrukturą i kinetyką w polimeryzacji anionowej	- 39 -
2.3.4 Mechanizm powstawania diad struktur izomerycznych butadienu w polimeryzacji anionowej.....	- 45 -
2.4 Modyfikatory polarne polimeryzacji anionowej	- 47 -
2.4.1 Wpływ zasadowych modyfikatorów polarnych (σ) na mikrostrukturę kautczuków dienowych.....	- 49 -
2.4.2 Wpływ kwasowych modyfikatorów polarnych (μ) na mikrostrukturę kautczuków dienowych.....	- 54 -
2.4.3 Wpływ mieszanych modyfikatorów polarnych ($\sigma+\mu$) na mikrostrukturę kautczuków dienowych.....	- 56 -
2.4.4 Modyfikatory polarne polimeryzacji anionowej - podsumowanie	- 59 -
3 CEL I ZAKRES PRACY	- 60 -
4 BADANIA WŁASNE	- 62 -
4.1 Wpływ zasadowych modyfikatorów polarnych (kompleks σ) na mikrostrukturę polibutadienu	- 64 -
4.1.1 Wpływ trzeciorzędowych amin na udziały struktur izomerycznych w łańcuchu polibutadienowym	- 65 -
4.1.2 Wpływ trzeciorzędowych amin na rozkład diad w łańcuchu polibutadienowym	- 72 -

4.1.3	Wpływ trzeciorzędowych amino-eterów i eterów na udziały struktur izomerycznych w łańcuchu polibutadienowym.....	- 75 -
4.1.4	Wpływ trzeciorzędowych amino-eterów oraz eterów na rozkład diad w łańcuchu polibutadienowym	- 80 -
4.2	Wpływ kwasu Lewisa (kompleks μ) oraz mieszanych modyfikatorów polarnych (kompleks $\sigma+\mu$) na mikrostrukturę polibutadienu.....	- 83 -
4.2.1	Wpływ kwasu Lewisa oraz mieszanych modyfikatorów polarnych na udziały struktur izomerycznych w łańcuchu polibutadienowym.....	- 85 -
4.2.2	Wpływ kwasu Lewisa oraz mieszanych modyfikatorów polarnych na rozkład diad w łańcuchu polibutadienowym	- 100 -
4.3	Wpływ kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych (kompleks $\sigma-\mu$) na mikrostrukturę polibutadienu	- 104 -
4.3.1	Wpływ kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych na udziały struktur izomerycznych w łańcuchu polibutadienowym	- 106 -
4.3.2	Wpływ kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych na rozkład diad w łańcuchu polibutadienowym	- 112 -
4.4	Wpływ rodzaju kompleksu typu σ , μ , $\sigma + \mu$ oraz $\sigma-\mu$ na udziały i rozmieszczenie struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym	- 115 -
4.4.1	Wpływ rodzaju kompleksu typu σ , μ , $\sigma + \mu$ oraz $\sigma-\mu$ na udziały struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym	- 115 -
4.4.2	Wpływ rodzaju kompleksu typu σ , μ , $\sigma + \mu$ oraz $\sigma-\mu$ na rozkład diad w łańcuchu polibutadienowym	- 121 -
4.5	Wpływ modyfikatorów polarnych na kinetykę anionowej polimeryzacji butadienu..	- 130 -
4.6	Pomiary entalpii interakcji modyfikatorów polarnych z <i>n</i> -butylolitem oraz entalpii addycji w polimeryzacji anionowej butadienu.....	- 142 -
4.6.1	Podstawy obliczeniowe entalpii interakcji modyfikatorów polarnych z <i>n</i> -butylolitem oraz entalpii polimeryzacji addycji butadienu.....	- 142 -
4.6.2	Relacja między entalpią interakcji a stężeniem modyfikatora polarnego..	- 144 -
4.6.3	Entalpia polimeryzacji 1,3-butadienu w obecności modyfikatorów polarnych	- 149 -
4.7	Wpływ zawartości grup winylowych na temperaturę zeszklenia polibutadienu.....	- 152 -
4.8	Różnice w wynikach wyznaczania zawartości struktur izomerycznych butadienu w zależności od metody analitycznej.....	- 154 -
4.9	Wpływ masy molowej i zawartości grup winylowych na właściwości lepkością polibutadenu	- 158 -
5	PODSUMOWANIE	- 162 -

6	WNIOSKI.....	- 172 -
7	CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	- 175 -
7.1	Polimeryzacja anionowa 1,3-butadienu	- 175 -
7.1.1	Synteza z wykorzystaniem techniki polimeryzacji w butelkach	- 175 -
7.1.2	Synteza z wykorzystaniem reaktora szklanego	- 176 -
7.2	Synteza modyfikatorów kwasowo-zasadowych.....	- 177 -
7.3	Wyznaczanie entalpii interakcji modyfikatorów polarnych z <i>n</i> -butylolitem oraz entalpii polimeryzacji 1,3-butadienu.....	- 179 -
7.3.1	Budowa kalorymetru oraz metodyka wykonania pomiarów	- 179 -
7.3.2	Warunki pomiarów entalpii interakcji oraz entalpii polimeryzacji 1,3-butadienu	- 180 -
7.4	Rejestracja widm polibutadienów metodą ATR-FT-IR.....	- 181 -
7.5	Rejestracja widm polibutadienów metodą ¹ H i ¹³ C NMR.....	- 182 -
7.6	Oznaczenie masy molowej polibutadienów	- 182 -
7.7	Oznaczenie temperatury zeszklenia polibutadienów	- 183 -
7.8	Oznaczanie właściwości lepkosprężystych polibutadienów	- 183 -
8	ANEKS.....	- 184 -
9	DOROBEK NAUKOWY	- 200 -
9.1	Dorobek naukowy związany z przewodem doktorskim.....	- 200 -
9.1.1	Lista opublikowanych artykułów.....	- 200 -
9.1.2	Publikacje pokonferencyjne.....	- 201 -
9.1.3	Prezentacje ustne na konferencjach	- 201 -
9.1.4	Patenty	- 202 -
9.2	Współautorstwo prac niezwiązanych z przewodem doktorskim	- 202 -
9.2.1	Prezentacje ustne na konferencjach i publikacje pokonferencyjne	- 202 -
10	LITERATURA CYTOWANA	- 204 -

WPROWADZENIE

Tematyka niniejszej rozprawy doktorskiej związana jest z otrzymywaniem kauczuku polibutadienowego na drodze polimeryzacji anionowej. Od niemalże 100 lat na masową skalę produkuje się różne typy i rodzaje kauczuku syntetycznego metodami polimeryzacji rodnikowej, koordynacyjnej oraz anionowej. Ze względu na specyficzne właściwości znalazł on zastosowanie w wielu dziedzinach życia codziennego. Kauczuk wykazuje właściwości lepkosprężyste, a w zależności od budowy chemicznej i strukturalnej może wykazywać właściwości elastyczne (*cis*-1,4-polibutadien), krystaliczne (*trans*-1,4-polibutadien), termoplastyczne (1,2-polibutadien) a także właściwości wypadkowe wynikające z zawartości i rozmieszczenia poszczególnych struktur izomerycznych w łańcuchu polimerowym (mikrostruktury). Szeroki wachlarz właściwości polibutadienu spowodował, że znalazł on zastosowanie jako komponent do wytwarzania wielu rodzajów mieszanek gumowych, wykorzystywanych do otrzymywania opon, bieżników, izolacji kabli czy węży gumowych. Ponadto, można go wykorzystywać do otrzymywania elementów mrozoodpornych, elementów zabawek, rdzeni piłek golfowych, polistyrenu wysokoudarowego (HIPS) a także jako dodatek do paliw raketowych.

Precyzyjne sterowanie mikrostrukturą kauczuków dienowych jest jednak niezwykle trudne i zależy przede wszystkim od zastosowanej metody polimeryzacji. W praktyce, polimeryzacja rodnikowa nie umożliwia płynnej regulacji mikrostruktury kauczuków dienowych a polimeryzację koordynacyjną wykorzystuje się w szczególności do uzyskania kauczuku zbudowanego wyłącznie z jednej struktury izomerycznej (*cis* lub *trans*-1,4-polibutadien). W zasadzie, głównie polimeryzacja anionowa umożliwia sterowanie udziałem struktur izomerycznych monomerów poprzez dobór odpowiednich warunków reakcji. Jednakże dokładna analiza mikrostrukturalna kauczuków dienowych należy do jednych z najtrudniejszych ze względu na możliwość występowania wszystkich efektów strukturalnych w jednym układzie. Dlatego też w literaturze analiza mikrostruktury polibutadienu ogranicza się głównie do wyznaczenia zawartości struktur izomerycznych butadienu (*cis*-1,4, *trans*-1,4, 1,2).

Tematyka pracy sięga podstaw chemii polimeryzacji anionowej, która była szeroko i dokładnie badana na przestrzeni lat 70 i 80 XX wieku. Dorobek naukowy żmudnych i wnikliwych badań tamtych lat jest dziś fundamentem obecnego stanu wiedzy z zakresu nauki o polimeryzacji

anionowej. Niezbyt atrakcyjne naukowo i mało odkrywczym może się wydawać powracanie do ugruntowanej tematyki badawczej jaką jest rola modyfikatorów polarnych w procesie polimeryzacji anionowej i ich wpływ na mikrostrukturę polibutadienu. Niemniej jednak, współczesne metody badawcze oraz techniki analityczne znacząco przewyższają możliwości sprzed 30-40 lat i pozwalają spojrzeć na tę tematykę w nowy sposób.

Uzyskane na przestrzeni wielu lat dane, zebrane przez różne grupy badawcze stosujące różne rozpuszczalniki, temperatury, stężenia monomeru i inicjatora oraz przeciwjony o różnej wielkości, utrudniają dokładną interpretację wpływu dodatków polarnych na zawartość i rozmieszczenie struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym. W związku z powyższym, zdecydowano się na przeprowadzenie jednolitych badań mających na celu usystematyzowanie wiedzy w tym zakresie. Modyfikatory polarne to dodatki z grupy zasad i kwasów Lewisa tworzące odpowiednio kompleksy typu σ lub μ z centrum aktywnym polimeryzacji. Są one powszechnie stosowane jako regulatory mikrostruktury i kinetyki procesu polimeryzacji anionowej monomerów dienowych oraz akrylowych. Dobór odpowiedniego modyfikatora polarnego wydaje się być kluczową decyzją w kwestii otrzymania polimeru o zamierzonej mikrostrukturze, a tym samym odpowiednich właściwościach fizykochemicznych.

1 CZĘŚĆ LITERATUROWA

1.1 Wykaz stosowanych skrótów i symboli

W niniejszej rozprawie doktorskiej, podobnie jak we wszystkich własnych publikacjach naukowych, zastosowano ujednolicony system skrótów i symboli odnoszący się do zastosowanych związków chemicznych i wykorzystanych metod analitycznych oraz interpretacji danych.

Tabela 1 Wykaz najważniejszych skrótów i symboli

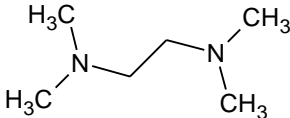
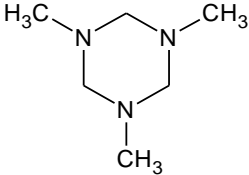
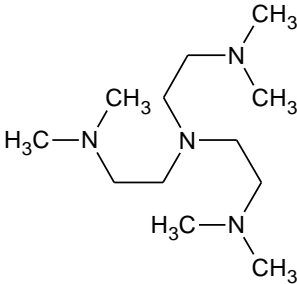
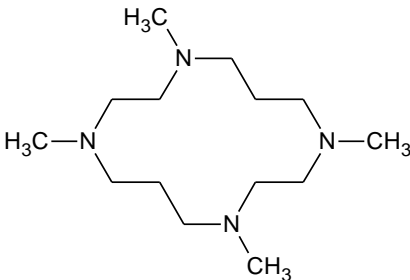
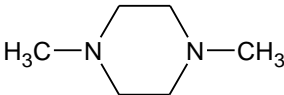
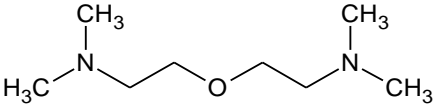
[I ₀]	molowe stężenie centrów aktywnych
¹³ C NMR	spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) izotopu węgla ¹³ C
¹ H NMR	spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) izotopu wodoru ¹ H
ATR-FT-IR	spektroskopia w podczerwieni (IR) z zastosowaniem wielokrotnego całkowitego odbicia wewnętrznego (ATR) i wykorzystaniem transformacji Fouriera (FT)
BD	1,3-butadien
BuLi	<i>n</i> -butylolit
CH	cykloheksan
ΔH _{MOD/BuLi}	entalpia interakcji między modyfikatorem polarnym a <i>n</i> -butylolitem (MOD→BuLi)
ΔH _{BD}	entalpia polimeryzacji 1,3-butadienu
DSC	różnicowa kalorymetria skaningowa
SEC-MALLS	chromatografia wykluczenia (SEC – Size Exclusion Chromatography) z wielokątowym rozpraszaniem światła (MALLS – Multi Angle Laser Light Scattering)

k_{app}	pozorna stała szybkości polimeryzacji (propagacji)
k_p	stała szybkości polimeryzacji (propagacji)
k_i	stała szybkości inicjacji
k_{izo}	stała szybkości izomeryzacji <i>cis</i> -1,4 ↔ <i>trans</i> -1,4
m_{BD}	masa próbki 1,3-butadienu
M_{nSEC}	liczbowa masa molowa wyznaczona za pomocą chromatografii wykluczenia (SEC)
MOD	modyfikator polarny
MOD/BuLi	stosunek molowy modyfikatora polarnego względem <i>n</i> -butylolitu
M_w/M_n	rozkład mas molowych (dyspersyjność)
n_{MOD}	liczba moli modyfikatora polarnego (MOD)
RPA	analizator procesowy (ang. Rubber Process Analyzer - RPA)
REF	próbka wzorcowa (odniesienia)
T_g	temperatura zeszklenia polimeru
THF	tetrahydrofuran
TMS	tetrametylosilan

Tabela 2 Wykaz skrótów i symboli izomerycznych jednostek powtarzalnych występujących w łańcuchu polibutadienu, budowa chemiczna tych jednostek oraz tworzonych przez nie diad

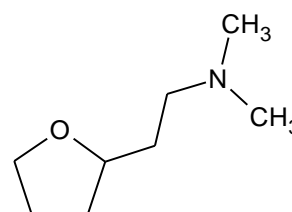
C	jednostka <i>cis</i> -1,4 butadienu	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ -\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2- \end{array}$
T	jednostka <i>trans</i> -1,4 butadienu	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 \\ \backslash \\ \text{CH}=\text{CH} \\ / \\ \text{CH}_2- \end{array}$
V	jednostka 1,2 butadienu (winylowa)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$
C-(1,4)	diada (<i>cis</i> -1,4) – (1,4)	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ -\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2- \end{array} \left \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right.$
C-V	diada (<i>cis</i> -1,4) – (1,2)	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ -\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2- \end{array} \left \text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right.$
T-(1,4)	diada (<i>trans</i> -1,4) – (1,4)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 \\ \backslash \\ \text{CH}=\text{CH} \\ / \\ \text{CH}_2- \end{array} \left \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right.$

Tabela 3 Wykaz skrótów i symboli modyfikatorów polarnych i ich budowa chemiczna

TMEDA	N,N,N',N'-tetrametyloetyleno diamina	
TMT	1,3,5-trimetylohexahydro-1,3,5- triazyna	
Me ₆ TREN	tris[2-(dimetyloamino)etylo] amina	
Me ₄ CYCLAM	1,4,8,11-tetrametylo-1,4,8,11- tetraazacyclotetradekan	
DMPIP	1,4-dimetylopiperazyna	
DMEAEE	eter bis[2-(N,N-dimetyloamino) etylu]	

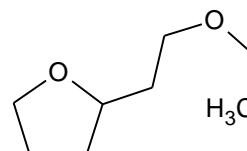
THF-DEA

tetrahydrofurfurylo-N,N-dimetyloamina



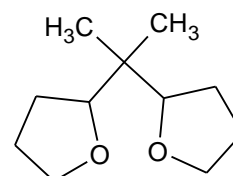
ETE

2-(etoksymetylo)tetrahydrofuran



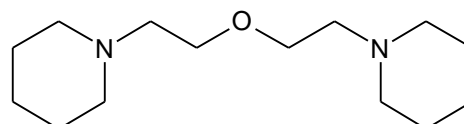
DTP

2,2-di(tetrahydrofurylo)propan



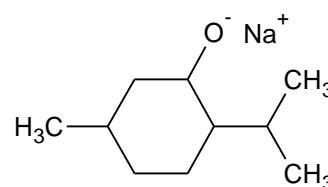
DMDEE

2,2-dimorfolinodietyleter



SMT

mentolan sodu; 2-izopropyl-5-metylo-cykloheksanolan sodu

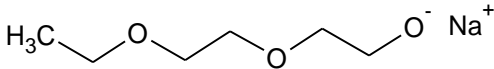
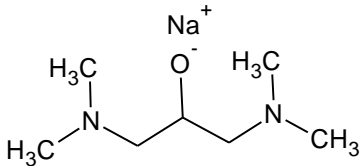
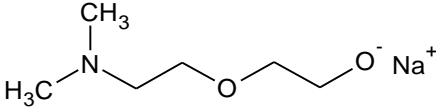
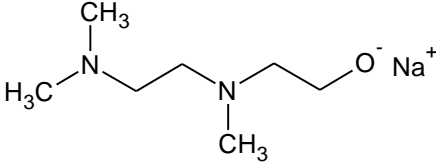


[SMT/TMEDA]

równomolowa mieszanina
SMT i TMEDA

[SMT/TMT]

równomolowa mieszanina
SMT i TMT

[SMT/DMEAEE]	równomolowa mieszanina SMT i DMEAEE	
[SMT/THF-DEA]	równomolowa mieszanina SMT i THF-DEA	
[SMT/DTP]	równomolowa mieszanina SMT i DTP	
S-DEGMEE	2-(2-etoksyetoksy)etanolan sodu	
S-bDMAP	1,3-bis(dimetyloamino)-2- propanolan sodu	
S-DMAEE	2-[2-(dimetyloamino)etoksy] etanolan sodu	
S-DMAEMAE	2-{[2-(dimetyloamino)etylo] metyloamino}etanolan sodu	

2 WSTĘP

2.1 Kauczuk syntetyczny

Kauczuki syntetyczne to polimery o właściwościach lepkością przężystych produkowane masowo od lat 30-tych XX wieku. Wykazują one zróżnicowane właściwości fizyczne oraz chemiczne w zależności od budowy chemicznej łańcucha polimerowego^{1,2}. Do najbardziej powszechnych należą kauczuki zawierające nienasycone wiązania podwójne w łańcuchu głównym. Do tej grupy kauczuków zalicza się polibutadien (BR), poliizopren (IR), kopolimer butadienu ze styrenem (SBR) a także z akrylonitrylem (NBR). Drugą grupę stanowią kauczuki, których łańcuch główny zawiera wyłącznie wiązania nasycone: kauczuk etylenowo-propylenowy (EPDM), chloroprenowy (CR) lub butylowy/halobutylowy (IIR, HIIR).

Zapotrzebowanie na kauczuk syntetyczny w 2015 roku wynosiło 11,3 Mt. Szczególne znaczenie mają kauczuki BR (3,6 Mt) oraz SBR (5,4 Mt), stosowane przede wszystkim do produkcji różnych elementów opon takich jak bieżniki czy ogumienie boczne. Szacuje się, że w roku 2015 światowa produkcja opon wynosiła 1,77 biliona sztuk, a liczba ta z roku na rok rośnie³. Rozwój przemysłowej technologii produkcji kauczuków na bazie butadienu (SBR, BR, NBR) rozpoczął się w 1929 roku, gdy opracowano metodę anionowej polimeryzacji butadienu inicjowanej metalicznym sodem. Otrzymany w ten sposób polibutadien nazwano Buna⁴, od połączenia ze sobą symboli Bu – butadien oraz Na – łac. natrium. W tym samym roku, metodą polimeryzacji emulsyjnej, otrzymano również pierwsze kopolimery butadienu i styrenu (E-SBR), które nazwano Buna S (S – styren). Otrzymany kauczuk SBR zmieszany z sadzą wykazywał lepsze właściwości mechaniczne niż mieszanki gumowe na bazie kauczuku naturalnego. Kauczuki syntetyczne, a w szczególności wyroby gumowe, miały strategiczne znaczenie w czasie II Wojny Światowej, dlatego też nastąpił wtedy bardzo duży rozwój przetwórstwa kauczuku syntetycznego. Pomimo upływu prawie 90-ciu lat od otrzymania na skalę przemysłową pierwszego kauczuku syntetycznego, wciąż obserwuje się bardzo intensywny rozwój tej dziedziny.

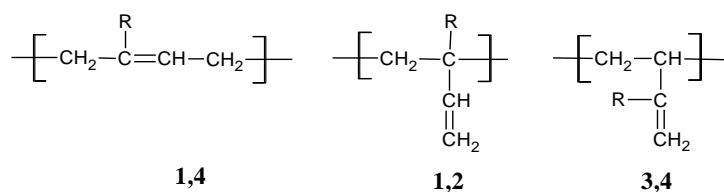
Kauczuki syntetyczne można otrzymać stosując metodę polimeryzacji rodnikowej⁵, koordynacyjnej⁶ oraz anionowej⁷, przy czym każda metoda umożliwia wpływ na odrębne parametry kauczuku, co prowadzi do produktów o zróżnicowanych właściwościach fizycznych i chemicznych.

Otrzymywanie BR lub SBR metodą polimeryzacji rodnikowej jest ograniczone jej specyfiką i nie umożliwia odpowiedniej kontroli jakości polimeru, jednakże przez wiele lat była to najpopularniejsza metoda otrzymywania kauczuków syntetycznych. Polimeryzacja rodnikowa nie umożliwia płynnej kontroli zawartości struktur izomerycznych monomerów oraz głównie prowadzi do otrzymania polimerów o bardzo dużym rozkładzie mas molowych. Polimeryzacja koordynacyjna umożliwia otrzymanie polibutadienu składającego się z mieszaniny poszczególnych struktur izomerycznych, a także polibutadienu zbudowanego głównie z jednostki izomerycznej jednego rodzaju (>98%). Wprowadzenie innych jednostek monomerycznych lub funkcjonalizacja łańcucha polimerowego wymaga jednak zastosowania skomplikowanych układów katalitycznych obniżających wydajność procesu. W przemyśle, polimeryzację koordynacyjną stosuje się głównie do otrzymywania polibutadienu o dużej zawartości izomeru *cis*, charakteryzującego się doskonałymi właściwościami mechanicznymi oraz polibutadienu o dużej zawartości izomeru *trans*, wykazującego właściwości krystaliczne^{8,9}. Polimeryzacja anionowa umożliwia sterowanie udziałem struktur izomerycznych monomerów poprzez dobór warunków reakcji oraz umożliwia wprowadzanie dodatkowych jednostek monomerycznych. Dodatkową zaletą jest możliwość funkcjonalizacji łańcucha poprzez zastosowanie inicjatorów (koniec alfa) i/lub wprowadzenie do łańcucha pochodnych styrenu i butadienu z zabezpieczonymi grupami funkcyjnymi, jak również zastosowanie sfunkcjonalizowanych grup terminalnych zdolnych do reakcji z nukleofilem (koniec omega). Dodatkowo, możliwość sterowania topologią łańcuchów polimerowych powoduje, że wykorzystanie polimeryzacji anionowej do syntezy kauczuków syntetycznych jest cały czas przedmiotem licznych badań.

2.2 Mikrostruktura łańcucha (ko)polimeru dienowego

Właściwości makroskopowe polimeru, w tym kauczuku, bardzo silnie zależą od wzajemnego ułożenia jednostek monomerycznych w łańcuchu (mikrostruktury), którego nie można zmienić bez ingerencji w wiązania kowalencyjne. Podstawowe efekty strukturalne występujące w łańcuchu polimerowym to: stereochemia (taktyczność), izomeria położeniowa (regioregularność lub izomeria *głowa-ogon*, *głowa-głowa*) i geometryczna (izomeria *cis*, *trans*), a w przypadku kopolimerów dochodzi także skład i rozmieszczenie komonomerów wzdłuż łańcucha⁸⁻¹¹.

W trakcie polimeryzacji 1,3-butadienu, czyli monomeru o sprzężonym układzie wiązań podwójnych, mogą powstawać addukty 1,4 i 1,2 (struktury izomeryczne), a w przypadku, izoprenu, czyli 2-metylo-1,3-butadienu, ze względu na nierównocенność wiązań podwójnych, mogą dodatkowo powstawać addukty 3,4 (**Rysunek 1**).



Rysunek 1 Jednostki powtarzalne tworzące łańcuch polimeru dienowego

Pomimo stosowania tylko jednego monomeru, polibutadien i poliizopren nie są więc formalnie homopolimerami, gdyż polibutadien jest zbudowany z dwóch różnych strukturalnie jednostek powtarzalnych a poliizopren z trzech. Dla polibutadienu, w którym zgodnie z **rysunkiem 1** R=H, struktura 1,2 jest identyczna z 3,4 a struktura 1,4 jest symetryczna. Dla poliizoprenu, R=CH₃, mamy w łańcuchu trzy różne strukturalnie jednostki powtarzalne, przy czym struktura 1,4 jest asymetryczna. Pomimo tego że do otrzymania polibutadienu czy poliizoprenu używa się wyłącznie jednego odpowiedniego monomeru, butadienu lub izoprenu, otrzymany polimer w rzeczywistości jest kopolimerem różnych strukturalnie jednostek izomerycznych.

Asymetria jednostki powtarzalnej w łańcuchu polimerowym wprowadza zjawisko izomerii położeniowej, zwanej też regioregularnością lub izomerią *głowa-ogon*. W przypadku obu omawianych dienów asymetryczne są jednostki 1,2 a dla izoprenu dodatkowo również jednostki 1,4 oraz jednostka 3,4. Jeśli więc jesteśmy w stanie śledzić wzajemne położenie dwóch lub więcej kolejnych merów asymetrycznych w łańcuchu polimerowym to musimy uwzględnić możliwość występowania różnorodnych sekwencji położeniowych.

Polimeryzacja 1,4 pozostawia w łańcuchu głównym wiązanie podwójne, które podlega zjawisku izomerii geometrycznej. Dla każdej jednostki 1,4 musimy więc uwzględnić jej izomerię, *cis* lub *trans*. W literaturze można się często spotkać z zaliczeniem tego zjawiska do podstawowych różnic strukturalnych merów i mówi się o trzech jednostkach powtarzalnych polibutadienu (*cis*-1,4, *trans*-1,4 i 1,2) i czterech poliizoprenu (*cis*-1,4, *trans*-1,4, 1,2 i 3,4).

W przypadku polimeryzacji 1,2 i 3,4 w łańcuch polimeru wbudowują się tylko dwa atomy węgla każdego monomeru, mamy więc do czynienia ze strukturami o charakterze winylowym, z których w łańcuchu głównym tworzy się asymetryczny atom węgla. Dla jednostek 1,2 i 3,4 pojawia się

więc zjawisko stereoregularności (taktyczności). Kolejne centra stereogeniczne mogą posiadać konfigurację jednakową (mezo) lub przeciwną (racemo). Bloki merów typu winylowego mogą więc być izotaktyczne, syndiotaktyczne lub ataktyczne.

W czystym polibutadienie¹²⁻¹⁸ czy poliizoprenie¹⁹⁻²² jednostki 1,4 i 1,2 mogą się układać blokowo, mniej lub bardziej regularnie, czy też przypadkowo. W obrębie samego bloku 1,4 jednostki *cis* i *trans* mogą być również ułożone na wiele sposobów. Zawartość jednostek izomerycznych oraz ich rozmieszczenie i ułożenie w łańcuchu polimerowym bardzo silnie wpływa na właściwości fizykochemiczne badanego polimeru.

Dokładna analiza mikrostrukturalna kauczuków dienowych należy do jednych z najtrudniejszych ze względu na możliwość występowania wszystkich efektów strukturalnych w jednym układzie. Dlatego, najczęściej spotykana w literaturze analiza mikrostruktury polibutadienu (*cis*-1,4, *trans*-1,4 i 1,2) lub poliizoprenu (*cis*-1,4, *trans*-1,4, 1,2 i 3,4) ogranicza się do wyznaczenia sumarycznej zawartości jednostek powtarzalnych, a w przypadku kopolimeru ze styrenem dodatkowo do wyznaczenia jego składu. Wyznaczenie zawartości i ilości jednostek monomerycznych jest możliwe poprzez zastosowanie spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) oraz spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego ¹H i ¹³C NMR.

Bardziej wnikliwa i dokładniejsza analiza mikrostrukturalna polimeru, uwzględniająca wszystkie efekty strukturalne, jest możliwa praktycznie jedynie za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego ¹³C NMR, umożliwiającej wychwycenie subtelnych zmian w budowie i wzajemnym ułożeniu jednostek monomerycznych. Stosując metodę ¹³C NMR można zaobserwować fragmenty łańcucha złożone z dwóch, trzech lub większej ilości jednostek monomerycznych (diady, triady, itp.) i opisać statystycznie budowę łańcucha określając ich udziały (rozkład sekwencji).

W polibutadienie, tak samo jak i w poliizoprenie oraz kopolimerze butadienu i styrenu, elementami czułymi na efekty mikrostrukturalne są grupy CH₂ i CH, które można obserwować za pomocą spektroskopii ¹H i ¹³C NMR. Sygnały CH₂ dostarczają informacji o sekwencjach parzystych (diady, tetrazy), natomiast sygnały CH o sekwencjach nieparzystych (triady, pentady). W przypadku diad CH₂ lub triad CH dla sekwencji symetrycznej można zaobserwować jeden sygnał, a dla sekwencji asymetrycznej dwa sygnały. Na widmach NMR kauczuków dienowych, nawet przy stosunkowo silnych polach magnetycznych, można

obserwować wyraźne rozszczepienia jedynie na sygnały diad i triad oraz tylko ślady sygnałów pochodzących od dłuższych sekwencji, tzn. tetrad i pentad¹².

Tym niemniej, analiza otrzymanych widm jest bardzo skomplikowana. Podobieństwo chemiczne badanych elementów łańcucha oraz stosunkowo wąski zakres przesunięć chemicznych dla widm ¹H NMR powoduje, że poszczególne sygnały znajdują się blisko siebie i są silnie ponakładane. Analiza mikrostrukturalna na podstawie widm ¹H NMR jest więc mocno ograniczona i preferowana jest technika ¹³C NMR, w której obserwuje się dużo większe rozsuniecie sygnałów. Biorąc jednak pod uwagę, że np. dla polibutadienu możliwych jest 56 różnych triad a dla kopolimeru butadienowo-styrenowego aż 216, dających każda jeden lub dwa sygnały pochodzące od centralnych węgli sekwencji, nietrudno zrozumieć, czemu pierwsze, w miarę kompletne przypisanie sygnałów tego układu pojawiło się dopiero kilkanaście lat po pierwszych badaniach mikrostruktury polimerów za pomocą NMR^{19,23-25}.

Właściwości polibutadienów zawierających wyłącznie jeden rodzaj jednostek izomerycznych dość wyraźnie się różnią (**Tabela 4**), można więc, sterując mikrostrukturą, otrzymać polimer zbudowany z różnych jednostek izomerycznych, o właściwościach wypadkowych uzależnionych od udziału i rozmieszczenia poszczególnych struktur izomerycznych.

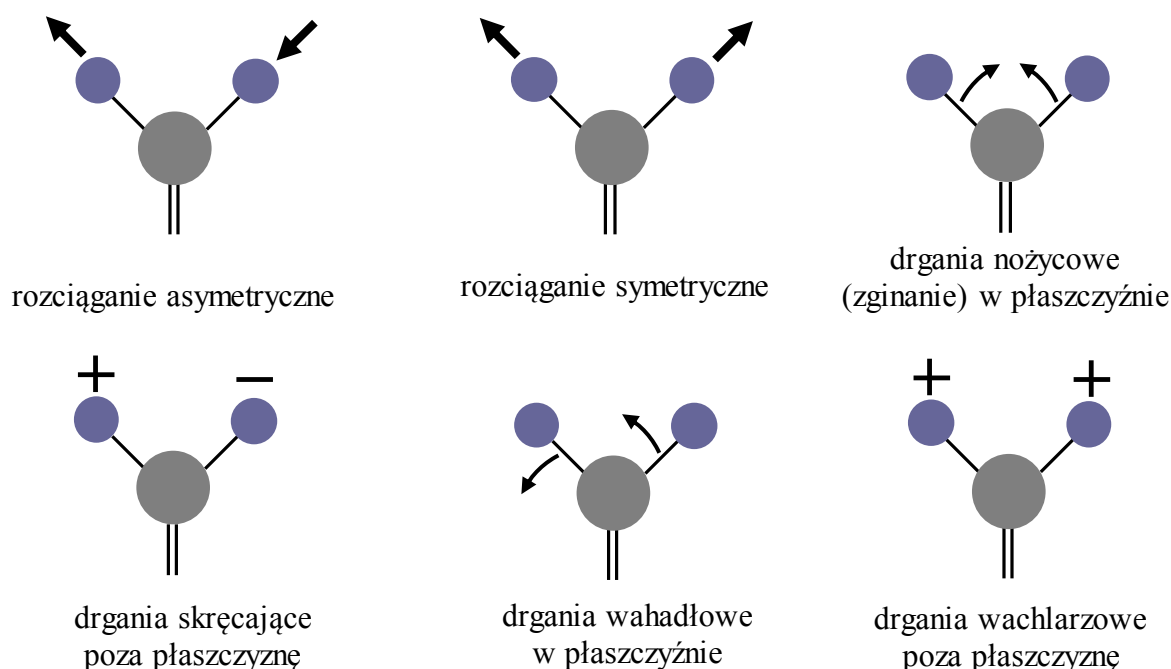
Tabela 4 Wpływ mikrostruktury polibutadienu na temperaturę zeszklenia (T_g), temperaturę mięknięcia (T_m) oraz jego charakterystykę^{7,8,26}

Rodzaj polibutadienu	T_g (°C)	T_m (°C)	Charakterystyka
<i>cis</i> -1,4-polibutadien	-110	2	wysoki moduł elastyczności
<i>trans</i> -1,4-polibutadien	-100	80	właściwości krystaliczne
izotaktyczny 1,2-polibutadien	-15	128	
syndiotaktyczny 1,2-polibutadien	-28	156	właściwości termoplastyczne
ataktyczny 1,2-polibutadien	-5	-	

W niniejszej pracy do charakterystyki łańcucha polibutadienowego wykorzystano trzy metody spektroskopowe: spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera i zastosowaniem wielokrotnego odbicia wewnętrznego (ATR-FT-IR) a także spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego ¹H i ¹³C NMR.

2.2.1 Spektroskopia w podczerwieni

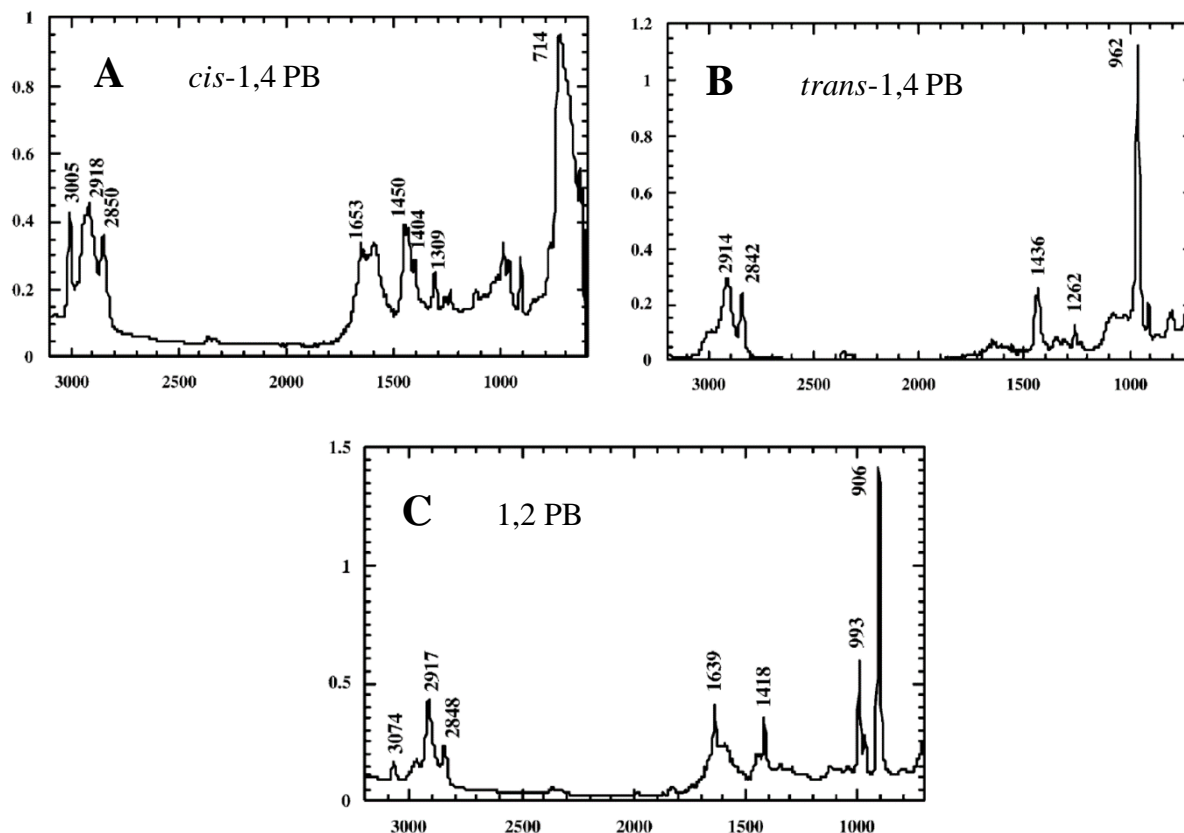
Spektroskopia w podczerwieni jest to rodzaj spektroskopii oscylacyjnej wykorzystującej część widma promieniowania elektromagnetycznego między promieniowaniem widzialnym a mikrofalowym zwanego promieniowaniem podczerwonym. Przypisując różną liczbę falową (cm^{-1}) rejon promieniowania podczerwonego można podzielić na trzy specyficzne zakresy: bliską podczerwień ($12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) odpowiadającą przede wszystkim nadtonom i drganiom kombinacyjnym; rejon podstawowy ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) odpowiadający większości drgań rozciągających i zginających w cząsteczce a także rejon dalekiej podczerwieni ($400 - 10 \text{ cm}^{-1}$), gdzie obserwuje się na przykład przejścia rotacyjne i drgania siatki krystalicznej. Cząsteczka wystawiona na działanie promieniowania podczerwonego absorbuje fale o długości odpowiadającej różnicy energii pomiędzy stanem podstawowym i wzbudzonym, po czym przechodzi w stan wzbudzony o wyższej energii.



Rysunek 2 Rodzaje drgań wzbudzanych przez absorpcję światła w podczerwieni

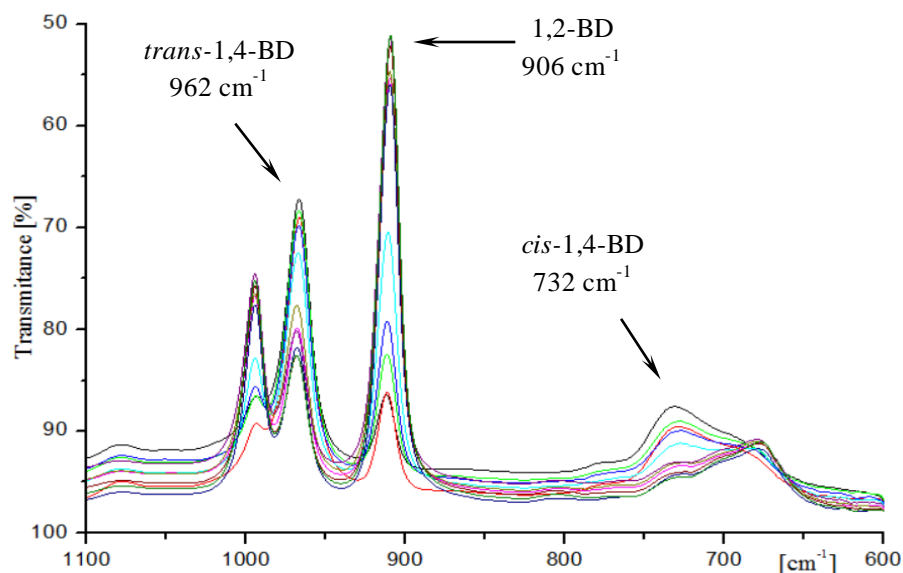
Aby absorpcja promieniowania elektromagnetycznego z zakresu obszaru podczerwonego miała miejsce drgający układ musi być dipolem, w którym częstość drgań zależy od siły wiązania i masy związanych ze sobą atomów. Znaczna absorpcja promieniowania występuje wtedy, gdy oscylacjom towarzyszy zmiana momentu dipolowego drgającej cząsteczki, w związku z tym wiązanie musi wykazywać częściowy charakter jonowy (wiązanie kowalencyjne

spolaryzowane). Wyróżnić możemy dwa podstawowe rodzaje drgań: walencyjne (rozciągające) oraz deformacyjne. W obrębie drgań rozciągających można wyróżnić drgania symetryczne i asymetryczne, zaś w deformacyjnych w zależności od płaszczyzny wyróżniamy drgania w płaszczyźnie (nożycowe, wahadłowe) oraz poza płaszczyzną (skręcające, wachlarzowe) (**Rysunek 2**).



Rysunek 3 Widma w podczerwieni polibutadienów o wysokiej zawartości struktur izomerycznych *cis*-1,4 (A), *trans*-1,4 (B) oraz 1,2 (C), gdzie oś x to liczba falowa (cm⁻¹) a oś y to wielkość absorpcji³¹

Największe zastosowanie praktyczne znalazła spektroskopia w podczerwieni z zakresu podstawowego (4000 – 400 cm⁻¹), gdzie uzyskane widmo dostarcza informacji na temat budowy chemicznej grup funkcyjnych. Uzyskane pasma absorpcji odpowiadają fundamentalnym drganiom rozciągającym i deformacyjnym następujących przykładowych wiązań chemicznych: C-H, O-H, N-H, S-H (4000 – 2500 cm⁻¹); C=C=C, C≡C, C≡N (2500 – 2000 cm⁻¹); C=O, C=N, C=C, N=O (2000 – 1500 cm⁻¹); C-O, C-N, C-C, C-H (1550 – 400 cm⁻¹)²⁷⁻²⁹. W praktyce technika spektroskopii w podczerwieni wykorzystywana jest do identyfikacji obecności grup funkcyjnych, znajomość których znacząco ułatwia analizę budowy chemicznej związku chemicznego.



Rysunek 4 Widma FT-IR polibutadienów o zmiennej zawartości struktur izomerycznych³⁰

Analiza widm IR polibutadienów (**Rysunek 3**) umożliwia ilościowe wyznaczenie zawartości struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym. Jako że drganie rozciągające $\nu\text{C}=\text{C}$ w jednostce *trans*-1,4 jest nieaktywne w podczerwieni, nie można na podstawie analizy drgań rozciągających $\nu\text{C}=\text{C}$ ilościowo oznaczyć składu łańcucha polibutadienowego (**Tabela 5**). Grupy CH oraz CH_2 struktur izomerycznych dostarczają także różnych pasm absorpcji drgań rozciągających w zakresie liczby falowej 2800 – 3100 cm^{-1} . Najbardziej charakterystyczne i przydatne w analizie ilościowej są jednak pasma absorpcji odpowiedzialne za drgania wachlarzowe poza płaszczyznę grup CH poszczególnych struktur izomerycznych butadienu i są one zlokalizowane przy 732 oraz 962 cm^{-1} odpowiednio dla struktur *cis* oraz *trans*, a także przy 906 oraz 993 cm^{-1} dla grup winylowych³¹ (**Rysunek 4**). Wykorzystanie tych pasm umożliwiło wyznaczenie w niniejszej pracy badawczej składu polibutadienu w zakresie zawartości struktur izomerycznych na podstawie następujących równań³¹⁻³⁴:

$$\textit{trans-1,4}_{\%wag} = \frac{A_{962/86}}{(A_{962/86}) + (A_{906/120}) + (A_{732/25})} \quad (1)$$

$$\textit{cis-1,4}_{\%wag} = \frac{A_{732/25}}{(A_{962/86}) + (A_{906/120}) + (A_{732/25})} \quad (2)$$

$$\textit{1,2}_{\%wag} = \frac{A_{906/120}}{(A_{962/86}) + (A_{906/120}) + (A_{732/25})} \quad (3)$$

gdzie, A_{ν} to absorbancja przy liczbie falowej ν odpowiadającej odpowiednim ugrupowaniom izomerycznym butadienu.

Tabela 5 Liczby falowe oraz przypisane im fundamentalne pasa absorpcji dla różnych ugrupowań w *cis*, *trans* oraz 1,2-polibutadienie³¹

Liczba falowa (cm ⁻¹)			ugrupowanie
<i>cis</i> -1,4	<i>trans</i> -1,4	winył	
732			CH _{wag}
		906	CH _{2= wag}
	962		CH _{wag}
		993	CH _{wag}
1121, 1240			νC-C
1265	1262		CH _{2 twist}
1309			δ(=CH)
	1352	1347	CH _{2 wag}
1404			δ(=CH)
		1418	δCH ₂₌
1435	1436		δ _s CH ₂
1450			δ _s CH ₂
		1639	νC=C
1653			νC=C
2850	2842	2848	ν _s CH ₂
2918	2914	2917	ν _a CH ₂
2950			ν(CH=CH)
		2971	ν _s CH ₂₌
3005			ν(CH=CH)
		3074	ν _s CH ₂₌

v: rozciąganie, δ: nożycowe zginanie w płaszczyźnie, wag: zginanie wachlarzowe poza płaszczyznę, s: symetryczne, a: asymetryczne

2.2.2 Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (*Nuclear Magnetic Resonance* – NMR) jest obecnie jedną z najpopularniejszych metod analitycznych i badawczych stosowanych w praktyce we wszystkich dziedzinach chemii. Ze względu na niezwykłą czułość na zmiany w budowie chemicznej cząsteczek umożliwia ona ilościową oraz jakościową analizę skomplikowanych struktur związków chemicznych, badanie i śledzenie kinetyki reakcji, oznaczanie czystości związków chemicznych a także poprzez możliwość obserwacji niewielkich zmian strukturalnych jednostek sąsiednich pozwala na określenie dokładnej budowy łańcuchów polimerowych³⁵. Obserwację zmiennej budowy łańcuchów polimerowych poprzez zastosowanie metody NMR zapoczątkowali Bovey i Thiers³⁶, którzy w widmach ^1H NMR zaobserwowali różnicę w rozkładzie sekwencji (taktyczności) polimetakrylanu metylu (PMMA) w zależności od techniki polimeryzacji (rodnikowa, jonowa). Udowodnili tym samym, że warunki prowadzenia procesu znacząco wpływają na strukturę łańcucha polimerowego PMMA tak jak to ma miejsce w przypadku polimeryzacji dienów (**Rozdział 2.1**), gdzie ze względu na różne mechanizmy polimeryzacji (rodnikowa, koordynacyjna, anionowa) oraz warunki reakcji (rozpuszczalnik, temperatura, inicjator) uzyskuje się polimer o różnej zawartości i rozkładzie struktur izomerycznych. Zagadnienia dotyczące mikrostruktury polimerów dienowych zostały szerzej omówione w **rozdziale 2.2**.

Spektroskopia NMR wykorzystując zjawisko kwantowych przejść energetycznych niektórych jąder atomowych umożliwia precyzyjną identyfikację związków chemicznych. Jednakże spektroskopia NMR jest możliwa wyłącznie dla atomów, których jądro posiada nieparzystą liczbę protonów lub neutronów (np. ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P) lub nieparzystą liczbę protonów jak i neutronów (np. ^2H , ^{14}N). Z praktycznego punktu widzenia w chemii organicznej najbardziej użyteczna jest spektroskopia protonowego rezonansu magnetycznego ^1H NMR, a także węglowego rezonansu magnetycznego ^{13}C NMR. Spektroskopia ^1H NMR ze względu na powszechnie występujący atom wodoru stała się pierwszą i najbardziej rozpowszechnioną techniką spektroskopową wykorzystującą rezonans magnetyczny. Rozwój techniki ^{13}C NMR następował znacznie wolniej, gdyż zawartość możliwego do obserwacji izotopu ^{13}C , stanowi jedynie 1,1% całkowitej populacji atomów węgla³⁷. Ponadto, współczynnik magnetogyryczny dla ^{13}C jest około czterokrotnie mniejszy niż dla ^1H co w efekcie powoduje, że obserwacja jąder izotopu węgla ^{13}C , w porównaniu z obserwacją izotopu wodoru ^1H , wymaga aparatury o około 5600-krotnie większej czułości. Widma protonowe nie wymagają długiego czasu relaksacji jednakże obejmują stosunkowo wąski zakres występowania sygnałów (ok. 10 ppm), zaś na

widmach węglowych przesunięcia chemiczne zajmują dużo większy obszar około 200 ppm. Wąski zakres przesunięć chemicznych w ^1H NMR oraz występowanie sprzężeń spinowo-spinowych (multipletowość) utrudnia interpretację uzyskanych widm dla rozbudowanych struktur chemicznych oraz polimerów. Ze względu na bardzo małą zawartość jąder ^{13}C (<1,1%) prawdopodobieństwo wystąpienia dwóch sąsiadujących ze sobą atomów ^{13}C jest niezwykle małe, tym samym nie obserwuje się sprzężeń między atomami węgla ^{13}C , zaś heterojądrowe sprzężenia z atomami ^1H nie są standardowo rejestrowane poprzez zastosowanie szerokopasmowego odsprzęgania. Dodatkowo, zastosowanie w technice magnetycznego rezonansu jądrowego metody impulsowej oraz transformacji Fouriera umożliwiło zwiększenie czułości aparatu oraz szybkości rejestracji widm. Dlatego też, uzyskiwane współcześnie widma ^{13}C NMR pomimo bardzo małej zawartości izotopu węgla ^{13}C , dostarczają znacznie więcej informacji niż widma ^1H NMR, a zwiększenie natężenia pola magnetycznego poprawia ich rozdzielczość i umożliwia obserwację subtelnych efektów, np. coraz dłuższych sekwencji w łańcuchu polimerowym³⁸. W analizie mikrostrukturalnej polimerów metody ^1H oraz ^{13}C NMR są wykorzystywane do wyznaczania zawartości poszczególnych jednostek izomerycznych, rozkładu ich sekwencji, śledzenia stereochemii i regioregularności łańcucha dla bardzo różnorodnych układów^{10, 39-44} w tym polimerów i kopolimerów dienowych¹²⁻¹⁵.

Analiza widm polimerów dienowych jest niezwykle skomplikowana ze względu na możliwość występowania wszystkich możliwych efektów mikrostrukturalnych w jednym układzie (**Rozdział 2.2**). Zarówno w spektroskopii ^1H jak i ^{13}C NMR elementami czułymi na efekty mikrostrukturalne w polibutadienie są grupy metylenowe (CH_2) i metinowe (CH), przy czym sygnały CH_2 dostarczają informacji o sekwencjach parzystych (diady, tetrazy), natomiast sygnały CH o sekwencjach nieparzystych (triady, pentady) (**Rysunek 5**, **Rysunek 6**).

W widmie ^1H NMR polibutadienu można wyróżnić dwa charakterystyczne obszary w zakresie 4,85-5,65 ppm odpowiadającym grupom metylenowym i metinowym przy wiązaniu nienasyconym oraz 1,0-2,25 ppm odpowiadającym analogicznym grupom jednakże w sąsiedztwie wiązań nasyconych. Jako że sygnały grup CH_2 i CH typu alifatycznego ulegają wyraźnemu wpływowi sąsiednich grup ich zakresy przesunięć poszerzają się i nakładają na siebie, co uniemożliwia ich dokładną interpretację¹⁵ dlatego też obliczenie zawartości struktur izomerycznych w niniejszej pracy dokonano na podstawie analizy zakresu 4,85-5,65 ppm. Sygnały w zakresie 5,50-5,65 ppm odpowiadają grupie metinowej jednostki winylowej; sygnały w zakresie 5,25-5,50 ppm odpowiadają grupom metylenowym struktur izomerycznych

cis oraz *trans*-1,4 butadienu; sygnały 4,75-5,0 ppm grupie metylenowej jednostki winylowej. Stosunek intensywności sygnałów z zakresu 4,75-5,0 ppm do sygnałów z zakresu 4,85-5,65 ppm wynosi 2:1, odzwierciedlając proporcje pomiędzy ilością protonów winylowych w grupach CH₂ i CH. W zakresie 5,25-5,50 ppm przy bardzo niskiej zawartości grup winylowych można wyróżnić sygnały odpowiadające bezpośrednio strukturom *trans* (5,38 ppm) oraz *cis* (5,43 ppm), niemniej jednak, gdy zawartość ugrupowania winylowego rośnie sygnały te nakładają się na siebie i przesuwają w kierunku wyższej częstotliwości uniemożliwiając tym samym ich rozróżnienie (**Rysunek 5**).

Na podstawie sygnałów z rejonu 4,85-5,65 ppm (**Rysunek 5** – sygnał A, B, C) obliczono zawartość struktur winylowych oraz struktur izomerycznych 1,4 butadienu rozwiązując poniższy układ równań zaproponowanych m.in. przez Yoshioka⁴⁵ :

$$(A + B) = 2M_1 + M_2 \quad (4)$$

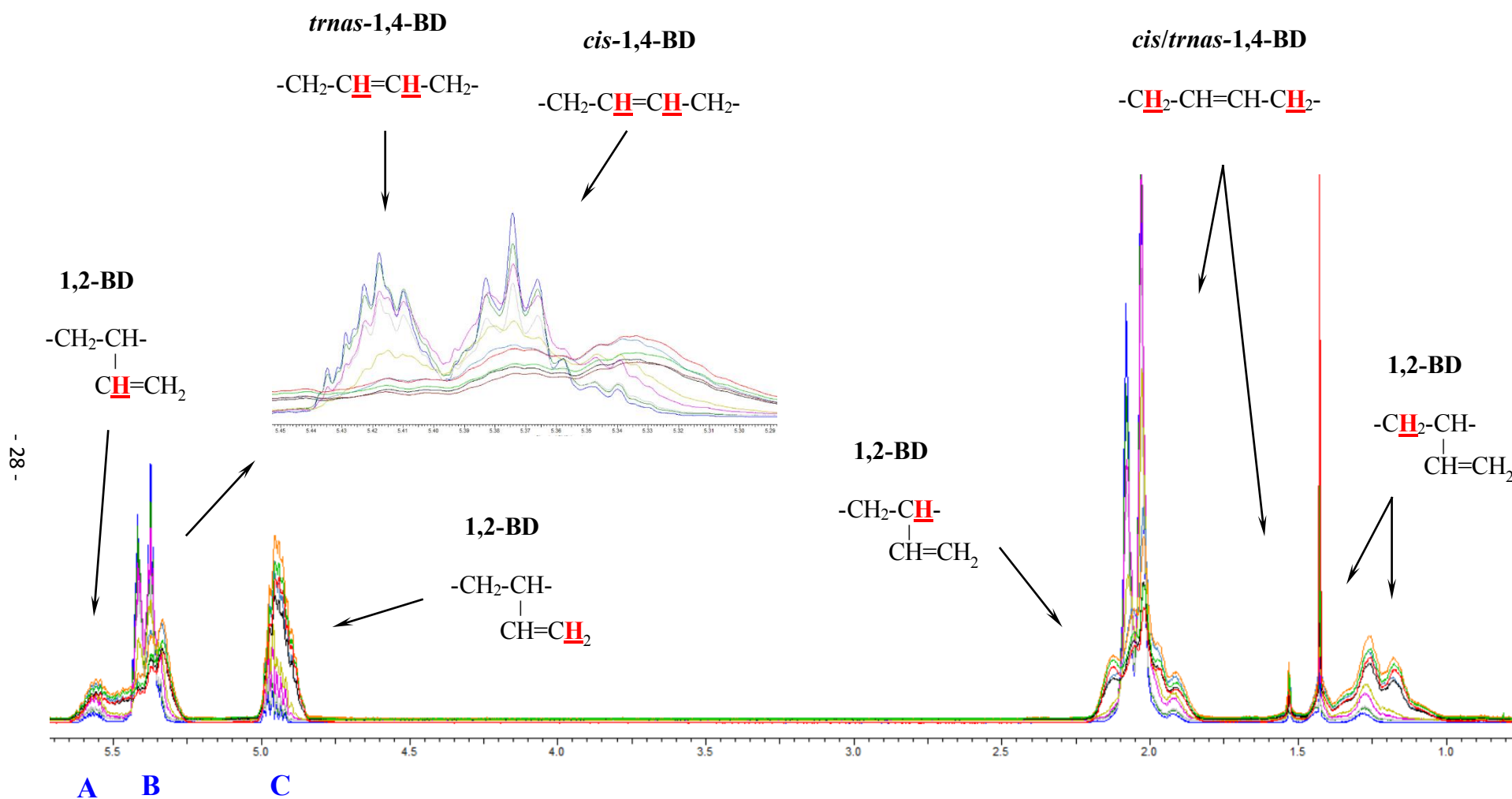
$$C = 2M_2 \quad (5)$$

$$\%1,2BD = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \cdot 100\% \quad (6)$$

$$\%1,4BD = 100\% - \%1,2BD \quad (7)$$

gdzie, A, B, C to intensywność sygnałów przedstawionych na **rysunku 5**, M₁ i M₂ to wartości całek odpowiadające tym sygnałom.

Nie zaleca się liczenia zawartości struktur izomerycznych 1,2 i 1,4 rozdzielając sygnały A i B na składowe (**Rysunek 5**), ponieważ zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości grup winylowych sygnały grup metinowych przy wiązaniu nienasyconym pochodzące od struktur 1,2 i 1,4 nakładają się na siebie, przez co nie jest możliwy ich precyzyjny rozdział. Sygnał grupy metylenowej ugrupowania winylowego (C) jest na tyle odsunięty od innych sygnałów, że nie wprowadza ryzyka nakładania się na niego innych sygnałów a w odniesieniu do sumarycznego wyrażenia (A+B) pozwala uniknąć błędów obliczeniowych.



Rysunek 5 Widma ^1H NMR (1,25-5,65 ppm) polibutadienów o zmiennej zawartości struktur izomerycznych³⁰

Makhiyanov¹⁵ opracował równania umożliwiające wyliczenie udziałów wszystkich trzech jednostek izomerycznych butadienu na podstawie widma ¹H NMR, niemniej jednak jak sam krytycznie stwierdził, nie spełniały one swej funkcji dla polibutadienu ze zwiększoną zawartością grup winylowych. Dlatego też, najodpowiedniejsza do tego celu wydaje się być metoda ¹³C NMR, która umożliwia nie tylko obliczenie zawartości struktur izomerycznych *cis*, *trans* i 1,2, ale także ich rozkładu na poziomie diad¹⁴.

Widmo uzyskane techniką ¹³C NMR umożliwia obserwację sygnałów pochodzących nie tylko od poszczególnych jednostek izomerycznych (*cis*-1,4, *trans*-1,4, 1,2) ale także od ich sekwencji. Jak przedstawiono to też w **rozdziale 2.2**, ze względu na możliwość występowania wszystkich efektów mikrostrukturalnych w jednym łańcuchu i przy niewielkim zróżnicowaniu chemicznym poszczególnych struktur, analiza widm polimerów dienowych jest niezwykle skomplikowana, dlatego też kompletne przypisanie sygnałów takich układów pojawiło się stosunkowo późno po pionierskich badaniach mikrostrukturalnych z wykorzystaniem spektroskopii NMR^{12,19,24}. Ponadto, ze względu na możliwość sterowania udziałem struktur izomerycznych w łańcuchu polidienowym, poprzez zastosowanie zmiennych warunków reakcyjnych (**Rozdział 2.3.3**), przesunięcia chemiczne odpowiadające za sekwencje parzyste lub nieparzyste zmieniają się i niejednokrotnie nakładają, utrudniając tym samym interpretację widma.

Na widmie ¹³C NMR polibutadienu można wyróżnić dwa charakterystyczne obszary odpowiadające sygnałom węgla alifatycznych nienasyconych (112-144 ppm) oraz nasyconych (24-46ppm). Sygnały w zakresie 112-144 ppm układają się analogicznie jak sygnały protonów na widmie ¹H NMR (4,85-5,65 ppm), gdzie w najniższym polu magnetycznym obserwuje się sygnały pochodzące od węgla CH grupy winylowej (142-145 ppm), kolejno od węgla CH przy wiązaniu podwójnym pochodzących zarówno od struktury *cis* jak i *trans*-1,4 (127-132 ppm) a następnie sygnały od węgla CH₂ grupy winylowej (112-116 ppm) (**Rysunek 6**). Wraz ze wzrostem udziału grup winylowych w polibutadienie sygnały odpowiadające węglom CH i CH₂ grupy winylowej ulegają znacznemu poszerzeniu ze względu na ich rosnący udział. Sygnały odpowiadające węglom CH w zakresie 127-132 ppm pochodzą zarówno od struktury *cis* jak i *trans*-1,4, jednakże nie umożliwiają ich odrębnej identyfikacji ze względu na zbyt duże podobieństwo chemiczne.

Drugim bardzo znaczącym obszarem na widmie ¹³C NMR jest obszar występowania sygnałów pochodzących od węgla alifatycznych nasyconych występujących w zakresie 24-46 ppm, który dostarcza informacji o sygnałach CH₂ pochodzących bezpośrednio od struktur izomerycznych

cis-1,4 (22-28 ppm) oraz *trans*-1,4 (32-33 ppm), a także o rozkładzie sekwencji wszystkich struktur izomerycznych butadienu w całym omawianym zakresie (**Rysunek 6**). Na podstawie odpowiednich sygnałów możliwe jest więc wyznaczenie zawartości trzech struktur izomerycznych jednostek powtarzalnych butadienu występujących w łańcuchu:

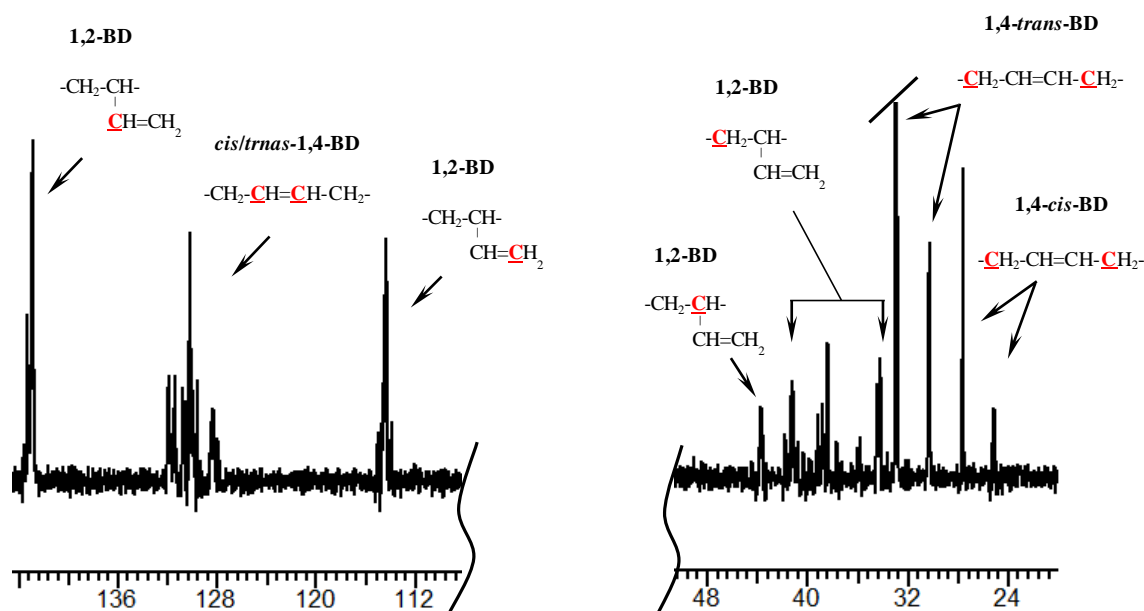
$$\%1,2BD = \frac{M_3}{M_3+M_4+M_5} \cdot 100\% \quad (8)$$

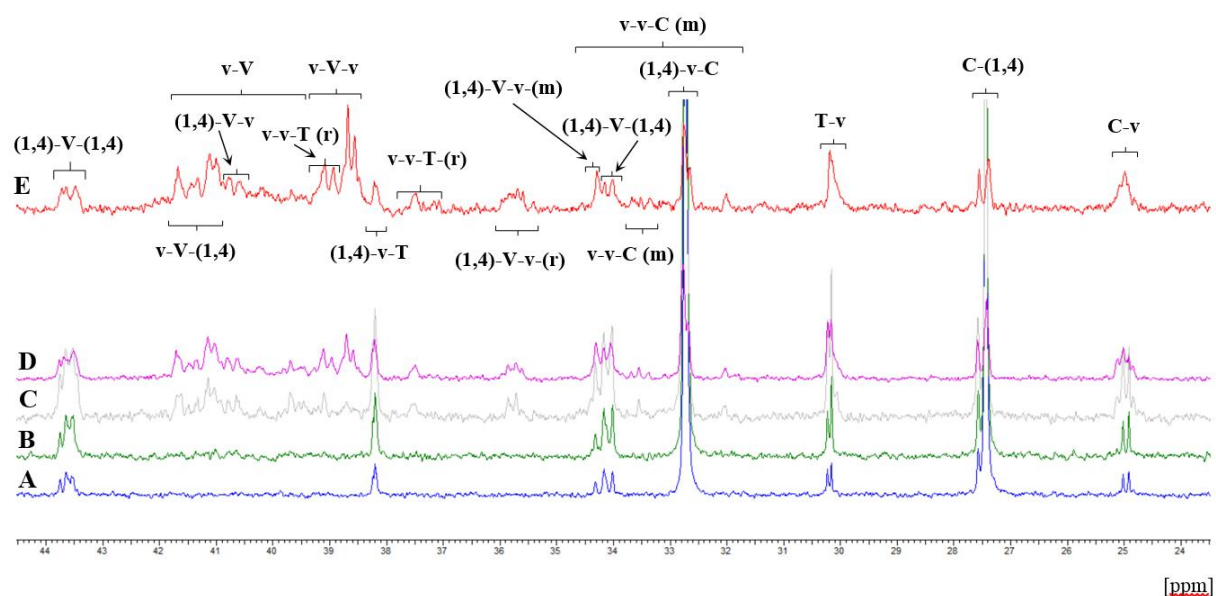
$$\%cisBD = \frac{M_4}{M_3+M_4+M_5} \cdot 100\% \quad (9)$$

$$\%transBD = \frac{M_5}{M_3+M_4+M_5} \cdot 100\% \quad (10)$$

$$100\% = \%1,2BD + \%transBD + \%cisBD \quad (11)$$

gdzie, M_3 (142-145 ppm), M_4 (27-28 ppm), M_5 (32-33 ppm) to wartości całek sygnałów dla odpowiednich zakresów przesunięć chemicznych.





Rysunek 6 Widma ^{13}C NMR (zakres 24-44 ppm) polibutadienów (A – E) o zmiennej zawartości struktur izomerycznych oraz o zmiennej zawartości sekwencji struktur izomerycznych (gdzie: *cis*-1,4 (C), *trans*-1,4 (T), 1,2 (V), racemo (r), mezo (m))³⁰

Badania budowy i składu polibutadienu za pomocą ^{13}C NMR były prowadzone przez wielu naukowców, niemniej jednak dokładne przypisanie poszczególnych sygnałów odpowiednim sekwencjom struktur izomerycznych często bywało punktem spornym, w szczególności w momencie wprowadzania do łańcucha polibutadienu ugrupowań 1,2. Obecność ugrupowań 1,2 znacząco komplikuje interpretację widma, a metody opierające się na addytywności inkrementów przesunięć^{46,47} nie znajdowały odzwierciedlenia w praktyce. Dokładnego przypisania sygnałów z zakresu 24-44 ppm odpowiednim sekwencjom jednostek izomerycznych butadienu dokonał Sato¹⁴, który stosując polimeryzację anionową syntezował dimery i trimery butadienu zbudowane z różnych jednostek izomerycznych. Otrzymana mieszanina dimerów i trimerów została poddana separacji wykorzystując wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC), a wyizolowane związki zostały scharakteryzowane przy użyciu techniki ^{13}C NMR, co umożliwiło jednoznaczne przypisanie sygnałów węgla metinowych i metylenowych w różnych możliwych diadach oraz triadach.

Na widmie ^{13}C NMR (**Rysunek 6**) w zakresie 24-44 ppm możliwe jest przypisanie 17 sygnałów odpowiadających różnym sekwencjom jednostek izomerycznych a ich przesunięcia chemiczne zebrano w **tabeli 6**. Na podstawie poniższych równań według metody Sato¹⁴ możliwe jest obliczenie ułamków wagowych jednostek powtarzalnych *cis*-1,4 (C), *trans*-1,4 (T) oraz 1,2 (V) w łańcuchu polibutadienowym w formie 7 możliwych diad: C-(1,4), T-(1,4), C-V, T-V, V-C, V-T, V-V (**Tabela 2**):

$$CV = \frac{I_1}{TI} \quad (12)$$

$$TV = \frac{I_3}{TI} \quad (13)$$

$$VC = (CV + TV - VT) \quad (14)$$

$$VT = \frac{I_{10} + I_{11} + I_{13}}{TI} \quad (15)$$

$$C(1,4) = \frac{1/2 \cdot I_2}{TI} \quad (16)$$

$$T(1,4) = 1/2 \cdot \left(\frac{I_4 + I_5 + I_6}{TI} - VC \right) \quad (17)$$

$$VV = \frac{I_{14}}{TI} \quad (18)$$

$$TI = 3/2 \cdot (I_1 + I_3) + 1/2 \cdot (I_2 + I_4 + I_5 + I_6 + I_{10} + I_{11} + I_{13}) + I_{14} \quad (19)$$

$$1 = CV + TV + VC + VT + C(1,4) + T(1,4) + VV \quad (20)$$

gdzie, wyrażenie I_n odpowiada wartości całki n -tego sygnału zawartego w **tabeli 6** a zawartość poszczególnych diad jest wyrażona w formie ułamku wagowego.

Tabela 6 Przesunięcia chemiczne odpowiadające różnym sekwencjom jednostek izomerycznych butadienu, gdzie: *cis*-1,4 (C), *trans*-1,4 (T), 1,2 (V), racemo (r), mezo (m)¹⁴

Sygnal	Przesunięcie chemiczne [ppm]	Sekwencja
1	24,98 – 25,10	C–v
2	27,42 – 27,57	C–(1,4)
2	27,42 – 27,57	(1,4)–C
3	30,16	T–v
4	32,13 – 34,60	v–v–C (m)
5	32,72	(1,4)–v–C
5	32,72	T– (1,4)
5	32,72	(1,4)–T
6	33,35 – 33,53	v–v–C (r)
7	33,99 – 34,16	(1,4)–V–(1,4)
8	34,31	(1,4)–V–v (m)
9	35,63 – 36,00	(1,4)–V–v (r)
10	37,24 – 37,48	v–v–T (m)
11	38,18	(1,4)–v–T
12	38,57 – 39,13	v–V–v
13	38,96 – 39,13	v–v–T (r)
14	39,43 – 41,72	v–V
15	40,55 – 41,00	(1,4)–V–v
16	41,00 – 41,66	v–V–(1,4)
17	43,47 – 43,70	(1,4)–V–(1,4)

2.3 Polimeryzacja anionowa

W procesie polimeryzacji monomerów nienasyconych np. dienowych, w zależności od sposobu uwspólniania π elektronów nienasyconego wiązania podwójnego z inicjatorem lub aktywnym centrum łańcucha polimerowego można wyróżnić dwa mechanizmy: rodnikowy oraz jonowy. W polimeryzacji rodnikowej centrami aktywnymi są rodniki, czyli obojętne elektrycznie cząsteczki zawierające niesparowane elektrony wykazujące bardzo dużą reaktywność. W polimeryzacji jonowej ze względu na znak ładunku elektrycznego występującego w centrum aktywnym procesu polimeryzacji możemy wyróżnić mechanizm kationowy oraz anionowy. W przypadku, gdy na początku rosnącego łańcucha znajduje się ładunek dodatni mówimy o polimeryzacji kationowej, natomiast, gdy ładunek ujemny to o polimeryzacji anionowej. W procesie polimeryzacji anionowej centrum propagacji pozostaje ciągle aktywne, również w sytuacji, gdy zostanie wyczerpany cały monomer. W momencie wprowadzenia do układu nowej porcji monomeru, proces polimeryzacji (propagacji) zostanie wznowiony. Proces o takim charakterze określono mianem „polimeryzacji żyjącej”⁷⁻⁹.

Odkrywcą tej metody był Michael Szwarc, który w 1956 roku wykorzystał polimeryzację anionową do uzyskania polistyrenu. Żyjąca polimeryzacja anionowa musi spełniać kilka kryteriów, aby można było ją opisać w powyższy sposób⁷⁻⁹:

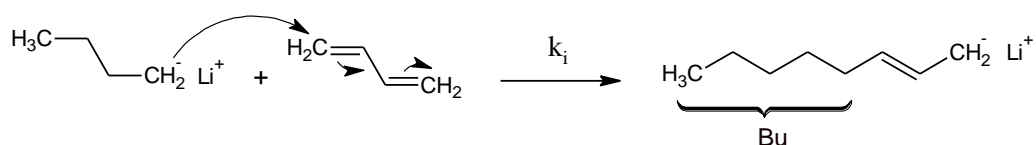
1. Polimeryzacja postępuje do momentu wyczerpania wszystkich monomerów w układzie. Dodanie do układu nowej porcji monomeru powoduje wznowienie procesu polimeryzacji.
2. Liczbowo średnia masa molowa (M_n) jest liniową funkcją konwersji.
3. Liczba moli makrocząsteczek, równoznaczna z ilością moli centrów aktywnych (inicjatora), jest stała i nie zależy od konwersji.
4. Masa molowa polimeru może być kontrolowana poprzez stechiometrię reakcji.
5. Dyspersyjność otrzymanego polimeru jest zbliżona do jedności.
6. Kopolimery blokowe mogą być otrzymane poprzez sekwencyjne wprowadzanie monomerów do mieszaniny reakcyjnej.
7. Funkcjonalizacja łańcucha może być przeprowadzona ilościowo.
8. Zależność stopnia propagacji od czasu oraz zależność stopnia polimeryzacji od konwersji mają charakter liniowy.

2.3.1 Mechanizm i etapy polimeryzacji anionowej dienów

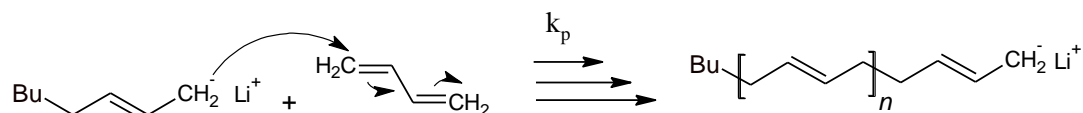
Podstawowe założenia mechanizmu i etapów polimeryzacji anionowej dienów są analogiczne jak w przypadku polimeryzacji innych monomerów. W praktyce wyróżnia się dwa etapy polimeryzacji, etap inicjacji i etap propagacji, a etap terminacji, zgodnie z założeniami polimeryzacji anionowej (**Rozdział 2.3**) nie występuje samoistnie (**Rysunek 7**).

W zależności od monomeru i środowiska reakcji, jako inicjatory w polimeryzacji anionowej stosuje się głównie jony amidkowe, alkoholanowe i fenolanowe, jony karboksylowe oraz metale (litowce). Niemniej jednak w przypadku polimeryzacji anionowej dienów najczęściej stosowane są związki metaloorganiczne (karboaniony), w szczególności *n*-, *sec*- oraz *tert*-butylolit, które są bardzo dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach niepolarnych, w przeciwieństwie do związków metaloorganicznych sodu czy potasu⁷⁻⁹.

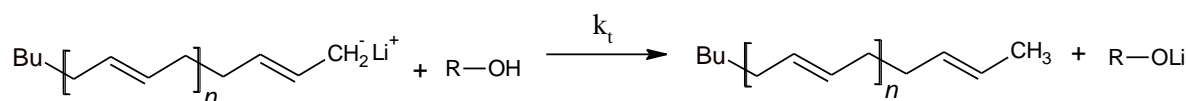
Inicjacja:



Propagacja:



Terminacja:



Rysunek 7 Schemat etapów polimeryzacji anionowej dienów

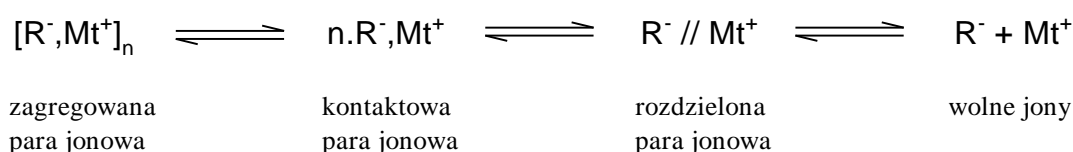
W przypadku przeprowadzenia polimeryzacji anionowej w odpowiednich warunkach reakcji, etap inicjacji (**Rysunek 7**) jest znacznie szybszy niż etap propagacji $k_i \gg k_p$, dlatego przyjmuje się, że stężenie wszystkich aktywnych centrów polimeryzacji jest równe stężeniu inicjatora. Można więc przyjąć, że szybkość polimeryzacji zależy głównie od szybkości propagacji, co umożliwi uzyskanie polimerów o bardzo wąskim rozkładzie mas molowych ($M_w/M_n < 1,1$). Należy jednak wziąć pod uwagę, że w przypadku doboru złych warunków reakcji takich jak rodzaj rozpuszczalnika, inicjatora oraz dodatków polarnych, polimeryzacja anionowa dienów może przebiegać niezgodnie z założeniami polimeryzacji anionowej⁷. Jest to związane przede

wszystkim z agregacją związków metaloorganicznych^{7,48}, rodzajem przeciwjonu (kationu)⁴⁹⁻⁵¹ a także możliwością zachodzenia reakcji ubocznych^{52,53}.

W momencie wyczerpania w mieszaninie reakcyjnej całego monomeru, końce łańcucha pozostają aktywne, dzięki czemu poprzez dodanie dodatkowej porcji monomeru następuje wznowienie etapu propagacji. Aktywność końców polimerowych można także wykorzystać do wymuszenia reakcji terminacji, poprzez zastosowanie alkoholi, kwasów lub innych związków zdolnych do reakcji z nukleofilem (**Rysunek 7**). Taką reaktywność w praktyce wykorzystuje się do wprowadzania np. grup funkcyjnych na koniec łańcucha polimerowego⁷.

2.3.2 Kinetyka polimeryzacji anionowej

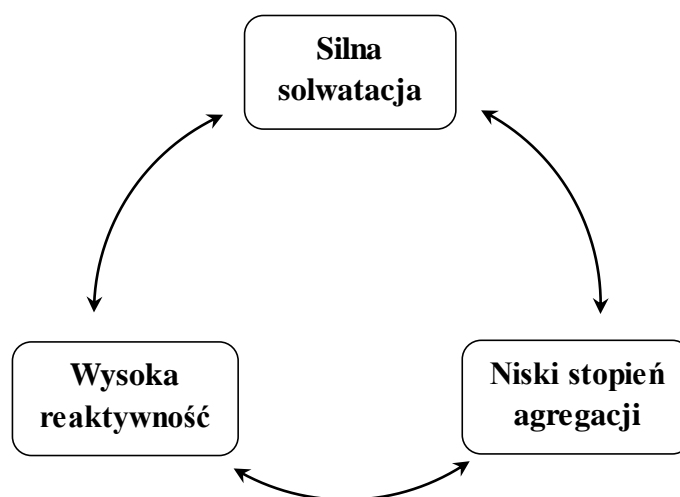
Stopień agregacji (n^a) związków alkiloorganicznych w rozpuszczalnikach niepolarnych zależy głównie od ich budowy chemicznej (w cykloheksanie: *n*-butylolit: $n^a=6$, *sec*-butylolit: $n^a=4$) oraz obecności modyfikatorów polarnych. Dodatek modyfikatorów polarnych sprzyja obniżeniu stopnia asocjacji związków alkiloorganicznych, jednocześnie zwiększając ich reaktywność (w THF: *n*-butylolit: $n^a=2,4$, *sec*-butylolit: $n^a=1,1$)⁵⁴. Obecność modyfikatorów polarnych poprzez interakcję z kationem (np. Li^+) przesuwa równowagę jonową Foussa i Winsteina⁷ w kierunku rozdzielonych par jonowych (**Rysunek 8**).



Rysunek 8 Stan równowagi Foussa i Winsteina

Im większa entalpia interakcji ($\Delta H_{\text{MOD/BuLi}}$, kcal/mol) między modyfikatorem polarnym a przeciwjonem (np. kationem litu) tym równowaga par jonowych jest silniej przesunięta w stronę wolnych par jonowych. Aktywność form jonowych jest tym większa, im ładunki są bardziej zlokalizowane na atomach α i γ niż rozproszone na sąsiednie (**Rozdział 2.3.3**). Zagregowana i kontaktowa para jonowa wykazują najmniejszą aktywność, natomiast wolne jony największą. W przypadku polimeryzacji anionowej monomerów dienowych, w tym 1,3-butadienu, stopień interakcji wpływa na zawartość i rozmieszczenie w łańcuchu polimerowym struktur izomerycznych. Zaobserwowano na przykład, że wraz ze wzrostem stopnia interakcji zawartość struktur izomerycznych 1,2 w łańcuchu polimerowym rośnie,

umożliwiając otrzymanie polibutadienu o bardzo wysokiej zawartości grup winylowych⁵⁵⁻⁶⁸. Równocześnie, wraz ze wzrostem temperatury reakcji rośnie stopień asocjacji związków alkiloorganicznych, co wpływa na tworzenie się bardziej zagregowanych par jonowych, i znacząco obniża ich reaktywność. Mechanizm polimeryzacji anionowej dienów inicjowanej związkami metaloorganicznymi jest niezwykle złożony, między innymi z powodu zjawiska asocjacji i między-asocjacji par jonowych w rozpuszczalnikach niepolarnych, powstawania różnorodnych form jonowych w obecności modyfikatorów polarnych oraz z powodu wielu współzależnych czynników (np. temperatura, rozpuszczalnik)^{7,9}. Dlatego też, pomimo szerokiego zastosowania polimeryzacji anionowej w teorii chemii oraz w praktyce, wyznaczenie relacji między wszystkimi zmiennymi jest niezwykle trudne, co powoduje, że tylko wyrywkowe zależności zostały dotychczas zbadane. Collum⁶⁹ zasugerował, że reaktywność związków metaloorganicznych jest bezpośrednio powiązana z solwatacją przeciwjonu przez związki elektrodonorowe oraz jego stopniem agregacji, a omawiane relacje przedstawił w postaci schematu umieszczonego na **rysunku 9**.



Rysunek 9 Relacja między stopniem agregacji, solwatacją i reaktywnością związków metaloorganicznych⁶⁹

Wypadkowa kinetyka polimeryzacji anionowej może być opisana za pomocą kilku podstawowych równań matematycznych, przy założeniu stosunkowo szybszej inicjacji niż propagacji ($k_i > k_p$) oraz braku reakcji terminacji. Szybkość polimeryzacji może być opisana **równaniem 21**, gdzie $[M]$ to stężenie monomeru, k_p stała szybkości propagacji, a $[P^*]$ to stężenie aktywnych łańcuchów polimerowych, które jest równoznaczne ze stężeniem inicjatora $[I_0]$. **Równanie 21** zaś może zostać przekształcone w **równanie 22** gdzie t to czas.

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [P^*] \cdot [M] \quad (21)$$

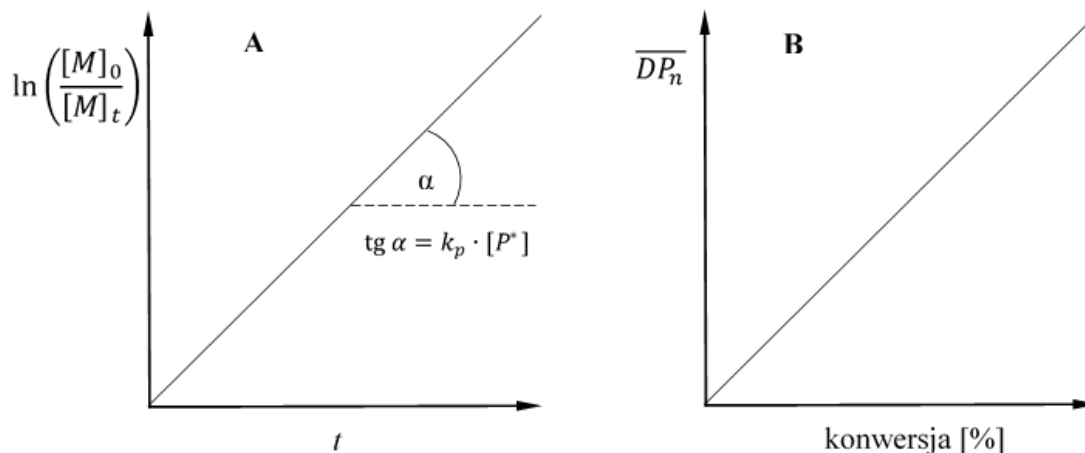
$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]_t}\right) = k_p \cdot [P^*] \cdot t = k_{app} \cdot t \quad (22)$$

Uwzględniając założenia żyjącej polimeryzacji anionowej, w tym brak reakcji terminacji, zależność $\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]_t}\right)$ od czasu (t) powinna przebiegać prostoliniowo (**Rysunek 10**), gdzie $\text{tg } \alpha = k_p \cdot [P^*]$, a skoro $[P^*]$ jest stałe to $k_p \cdot [P^*] = k_{app}$, więc k_{app} może być potraktowane jako pozorna stała szybkości pierwszego rzędu.

Występowanie liniowej zależności stopnia propagacji od czasu oraz liniowej zależności stopnia polimeryzacji od konwersji (**Równanie 22 i 23, Rysunek 10**) są warunkiem niezbędnym by potwierdzić żyjący charakter polimeryzacji anionowej.

$$\overline{DP}_n = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[I]_0} \quad (23)$$

gdzie: \overline{DP}_n to liczbowo średni stopień polimeryzacji.



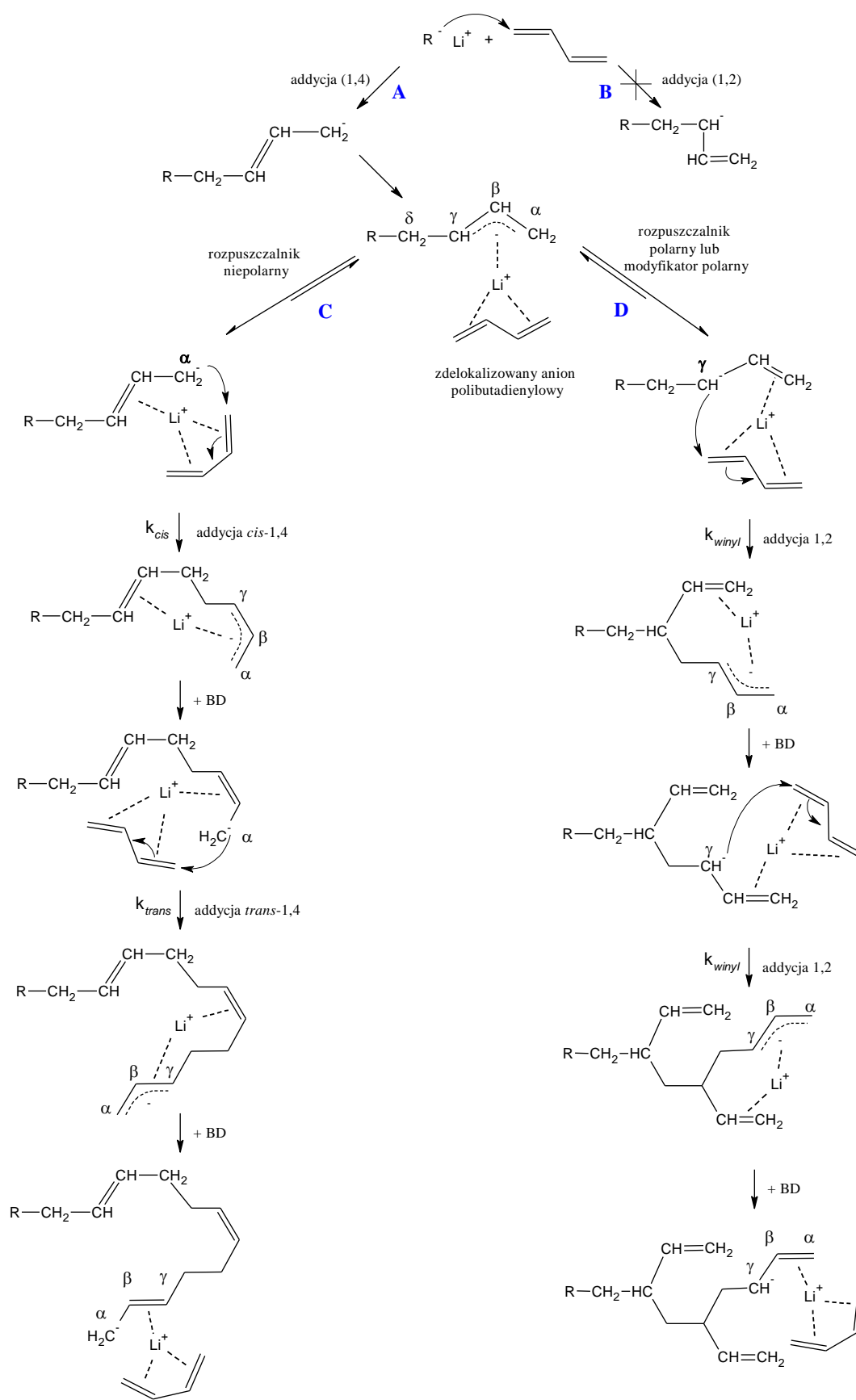
Rysunek 10 Liniowa zależność stopnia propagacji od czasu (A) oraz stopnia polimeryzacji od konwersji (B)

Zastosowanie powyższych równań dostarcza znaczących uproszczeń, w których stałe szybkości różnych par jonowych⁷⁰ oraz współczynniki reaktywności propagujących centrów⁷¹ są pominięte. Jednakże, na podstawie opisanych zależności można wyznaczyć i porównać kinetykę procesu polimeryzacji anionowej przeprowadzonej w obecności różnych modyfikatorów polarnych.

2.3.3 Sterowanie mikrostrukturą i kinetyką w polimeryzacji anionowej

Stereochemia oraz kinetyka polimeryzacji anionowej butadienu lub izoprenu (dienów⁷²⁻⁷⁴) zależy od wielu współzależnych czynników. Do tych głównych można zaliczyć: rodzaj rozpuszczalnika⁷, warunki reakcji (temperatura, ciśnienie)^{7,75}, równowagę między zagregowanymi i wolnymi parami jonowymi^{7,76-78}, stopień agregacji inicjatora^{7,48}, rodzaj przeciwjonu (kationu)⁴⁹⁻⁵¹, stężenie monomerów i stężenie centrów aktywnych⁷⁹ oraz obecność zasad i kwasów Lewisa określanymi mianem modyfikatorów polarnych⁸⁰⁻⁸³. Obecność modyfikatorów polarnych podczas polimeryzacji anionowej dienów w rozpuszczalnikach niepolarnych, bardzo silnie wpływa na stopień agregacji centrów aktywnych (inicjatora) jednocześnie silnie wpływając na szybkość polimeryzacji oraz mikrostrukturę otrzymanego polimeru⁵⁵⁻⁶⁴.

Pomimo wielu lat od odkrycia polimeryzacji anionowej dienów jej mechanizm jest zazwyczaj błędnie interpretowany i podaje się, że podczas polimeryzacji anionowej dienów zachodzą konkurencyjne reakcje addycji (1,4) i (1,2) (**Rysunek 11**). W rzeczywistości omawiana addycja (1,2) (**Rysunek 11 – B**) bezpośrednio nie zachodzi, a przyłączenie każdej jednostki monomerycznej dienu przebiega według mechanizmu addycji (1,4) (**Rysunek 11 – A**). W konsekwencji ujemny ładunek (anion) występuje w formie zdelokalizowanej i jest on rozproszony na trzy ostatnie atomy węgla (α , β , γ) ostatniej jednostki monomerycznej w łańcuchu polimerowym (zdelokalizowany anion polibutadienyłowy). Rozproszenie ładunku na atomy α , β oraz γ zostało potwierdzone badaniami NMR^{84,85}, które wykazały także, że protony pochodzące od węgla δ są na tyle oddalone od kationu litu, że nie wchodzi z nim w interakcje a zdelokalizowany anion polibutadienyłowy zawsze występuje w formie 1,4.

Rysunek 11 Mechanizm polimeryzacji anionowej butadienu^{7,96}

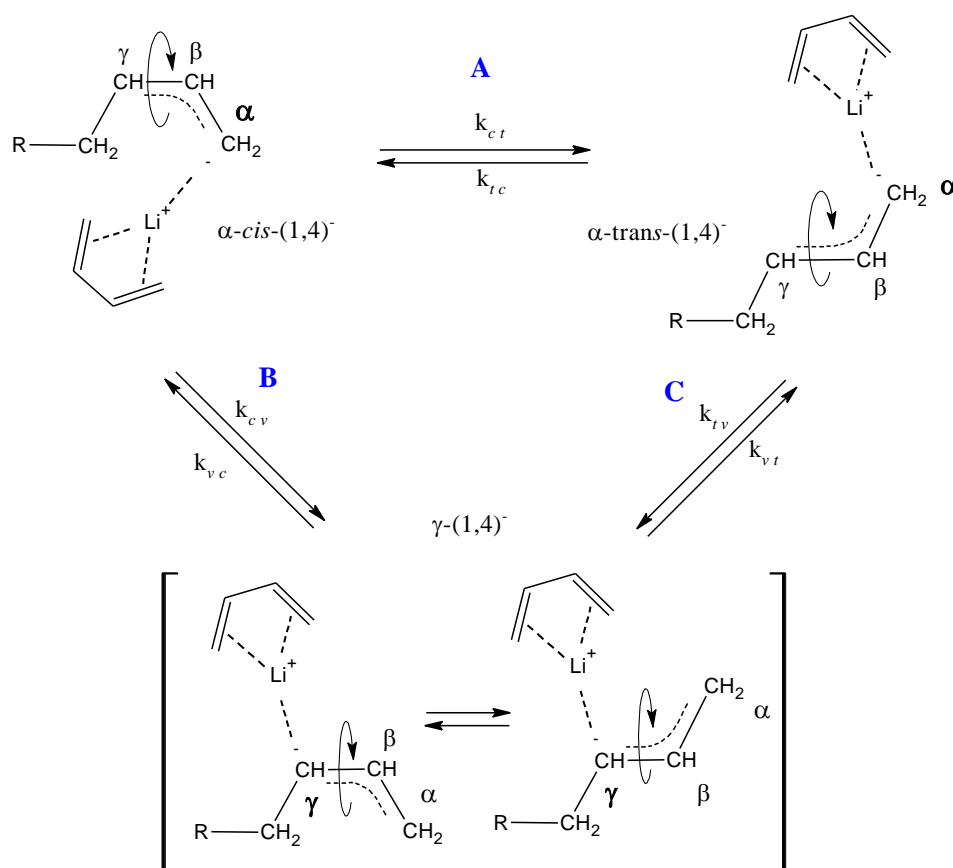
W zależności od warunków reakcji (temperatura, rodzaj rozpuszczalnika, obecność modyfikatorów polarnych) gęstość elektronowa w zdelokalizowanym anionie polibutadienyowym może być większa na atomie α lub atomie γ co zostało również potwierdzone badaniami NMR⁸⁴⁻⁸⁶. Dopiero w chwili addycji kolejnej jednostki monomerycznej do łańcucha polimerowego konfiguracja poprzedzającej jednostki monomerycznej zostaje ustalona. W przypadku, gdy gęstość elektronowa w zdelokalizowanym anionie polibutadienyowym jest większa na atomie α powstanie struktura izomeryczna 1,4 o konfiguracji *cis* lub *trans* (**Rysunek 11 – C**), zaś gdy gęstość elektronowa jest większa na atomie γ jednostka monomeryczna zostaje ustalona w postaci struktury izomerycznej 1,2 (**Rysunek 11 – D**). Podsumowując powyższe informacje, należy stwierdzić, że według podanego mechanizmu (**Rysunek 11**) konfiguracja dowolnej jednostki monomerycznej w łańcuchu polimerowym nie jest ustalana w momencie jej przyłączenia do żyjącego łańcucha polimerowego tylko w momencie przyłączenia kolejnej jednostki monomerycznej. Dla uproszczenia, w całej pracy zastosowano sformułowanie „addycja (1,2)”, które odpowiada tworzeniu się struktur winylowych według omawianego mechanizmu.

Zakłada się, że powstawanie jednostki izomerycznej 1,4 butadienu o konfiguracji *cis* lub *trans* jest spowodowane między innymi konformacją butadienu, który w danym momencie wchodzi w stan przejściowy kompleksu. W temperaturze pokojowej butadien w ~96% występuje w postaci konformeru *s-trans* (antiperiplanarny) i jest o 2,3 kcal/mol stabilniejszy od konformeru *s-cis* (synperiplanarny), a bariera interkonwersji wynosi 5 kcal/mol. Niemniej jednak konformer *s-cis* posiada znacznie lepszą zdolność do koordynacji Li^+ elektronami typu π niż konformer *s-trans*, dlatego też w dużo większym stopniu zdelokalizowany anion polibutadienyowy występuje w formie *cis*, pomimo tego że termodynamicznie bardziej stabilna jest forma *trans*. Zaobserwowano^{7,87}, że rozpuszczalniki alifatyczne takie jak heksan, heptan oraz cykloheksan prowadzą do wyższej zawartości struktur izomerycznych *cis*-1,4 butadienu niż rozpuszczalniki aromatyczne wywierające dodatkowy efekt π -donorowy⁶³ na Li^+ (np. benzen), jednocześnie nie powodując zmian w zawartości struktur 1,2. Polimeryzacje prowadzone w masie (bez rozpuszczalnika) prowadzą do bardzo wysokich zawartości struktur izomerycznych *cis*-1,4 w polibutadienie (~86%) oraz poliizoprenie (~95%), a taka zależność jest związana bezpośrednio z wpływem rosnącego stężenia monomeru na wzrost zawartości struktur *cis*-1,4. Ponadto spadek stężenia inicjatora również powoduje wzrost zawartości struktur izomerycznych *cis*-1,4 ($[\text{I}] = 3 \cdot 10^{-2} \rightarrow \text{cis} = \sim 30\%$, $[\text{I}] = 2 \cdot 10^{-5} \rightarrow \text{cis} = \sim 56\%$) nie powodując zmian w zawartości grup

winyłowych^{88,89}. Znaczący wpływ zmiennego stężenia monomeru na zawartość struktur izomerycznych w polimerze mógłby powodować zmiany mikrostrukturalne w trakcie polimeryzacji, gdyż w miarę postępu reakcji stężenie monomeru maleje. Badania składu poliizoprenu w miarę postępu reakcji nie wykazały jednak żadnych znaczących różnic w składzie w zakresie konwersji od 13% do 86%⁸⁷.

Obecność struktur *trans*-1,4 butadienu w łańcuchu polimerowym jest konsekwencją izomeryzacji^{87,90,91} zdelokalizowanego anionu polibutadienyłowego z formy *cis* do formy *trans*, poprzez rotację węgli β oraz γ wzdłuż łączącego ich wiązania w momencie gdy gęstość elektronowa jest przesunięta w kierunku atomu α (**Rysunek 12 – A**) lub γ (**Rysunek 12 – C**). Szybkość izomeryzacji oraz stan równowagi jest uzależniony od warunków reakcji takich jak temperatura, rodzaj rozpuszczalnika, obecność modyfikatorów polarnych oraz wielkość przeciwjonu (Li^+ , Na^+ , K^+)^{90,91}. W trakcie polimeryzacji anionowej dienów addycja nowej jednostki monomerycznej (propagacja) konkuruje z izomeryzacją anionu polibutadienyłowego. W przypadku, gdy stała szybkości propagacji $k_p \gg k_{izo}$ jest dużo większą niż stała szybkości izomeryzacji (k_{izo}) w łańcuchu polimerowym obecne będą w przewadze struktury *cis*-1,4 oraz 1,2, gdy $k_p \gg k_{izo}$ zawartość struktur *trans*-1,4 będzie większa niż *cis*-1,4.

Bywater i Worsfold⁹² obliczyli, że stosując Li^+ jako przeciwjon, w przypadku polimeryzacji prowadzonej w cykloheksanie (CH) i THF, gęstość elektronowa na atomie γ jest większa w przypadku THF niż w CH. Potwierdza to założenie, że zlokalizowanie ładunku na atomie γ jest związane z większym prawdopodobieństwem addycji (1,2). Co ciekawe, obliczyli także, że stosując odpowiednio Na^+ , K^+ , Rb^+ oraz Cs^+ jako przeciwjony, gęstość elektronowa atomu γ stopniowo rośnie niezależnie od rodzaju rozpuszczalnika, co sugerowało by jeszcze większy udział addycji (1,2). Jednakże, badania eksperymentalne dostarczyły informacji, że zależność ta jest spełniona wyłącznie dla polimeryzacji przeprowadzonej w rozpuszczalniku niepolarnym, zaś w przypadku rozpuszczalnika polarnego (THF) obserwuje się zależność odwrotną^{93,94} co może być spowodowane tworzeniem się barier sterycznych⁹⁵. Pomimo upływu wielu lat od rozpoczęcia badań nad polimeryzacją anionową dienów i innych monomerów nie można w prosty sposób opisać jej złożonego mechanizmu, gdyż tak jak wspomniano we wstępie zależy on od wielu współzależnych czynników. Tym samym tematyka ta jest nadal przedmiotem wielu prac badawczych.



Rysunek 12 Stan równowagi struktur izomerycznych butadienu w zdelokalizowanym anionie polibutadienyliowym^{87,90,91}

Kilka lat temu Margl⁹⁶ wykorzystując modelowanie kwantowe na podstawie teorii funkcjonału gęstości (DFT – density functional theory) zbadał mechanizm polimeryzacji anionowej dienów w rozpuszczalniku niepolarnym, bez dodatku modyfikatorów polarnych. Uwzględniając stopień agregacji inicjatora metaloorganicznego obliczył, że wraz ze wzrostem stopnia agregacji (tetramery) centrów aktywnych preferencja addycji (1,2) rośnie, natomiast addycja (1,4) prowadzi częściej do konfiguracji *trans* niż *cis*. Obecność centrów aktywnych w postaci wyłącznie dimerycznej wykazuje znacznie większą preferencję addycji *trans*-1,4 i daje zgodność z wynikami eksperymentalnymi. Monomeryczna forma centrów aktywnych umożliwia zwiększenie zawartości struktur izomerycznych *cis*-1,4 butadienu względem struktur *trans*-1,4. Dodatkowo wyznaczono, że najniższa bariera energetyczna insercji monomeru do żyjącego łańcucha polimerowego wynosi odpowiednio: 7 (monomer), 46 (dimer), 48 (trimer) oraz 86 (tetramer) kJ/mol (**Tabela 7**).

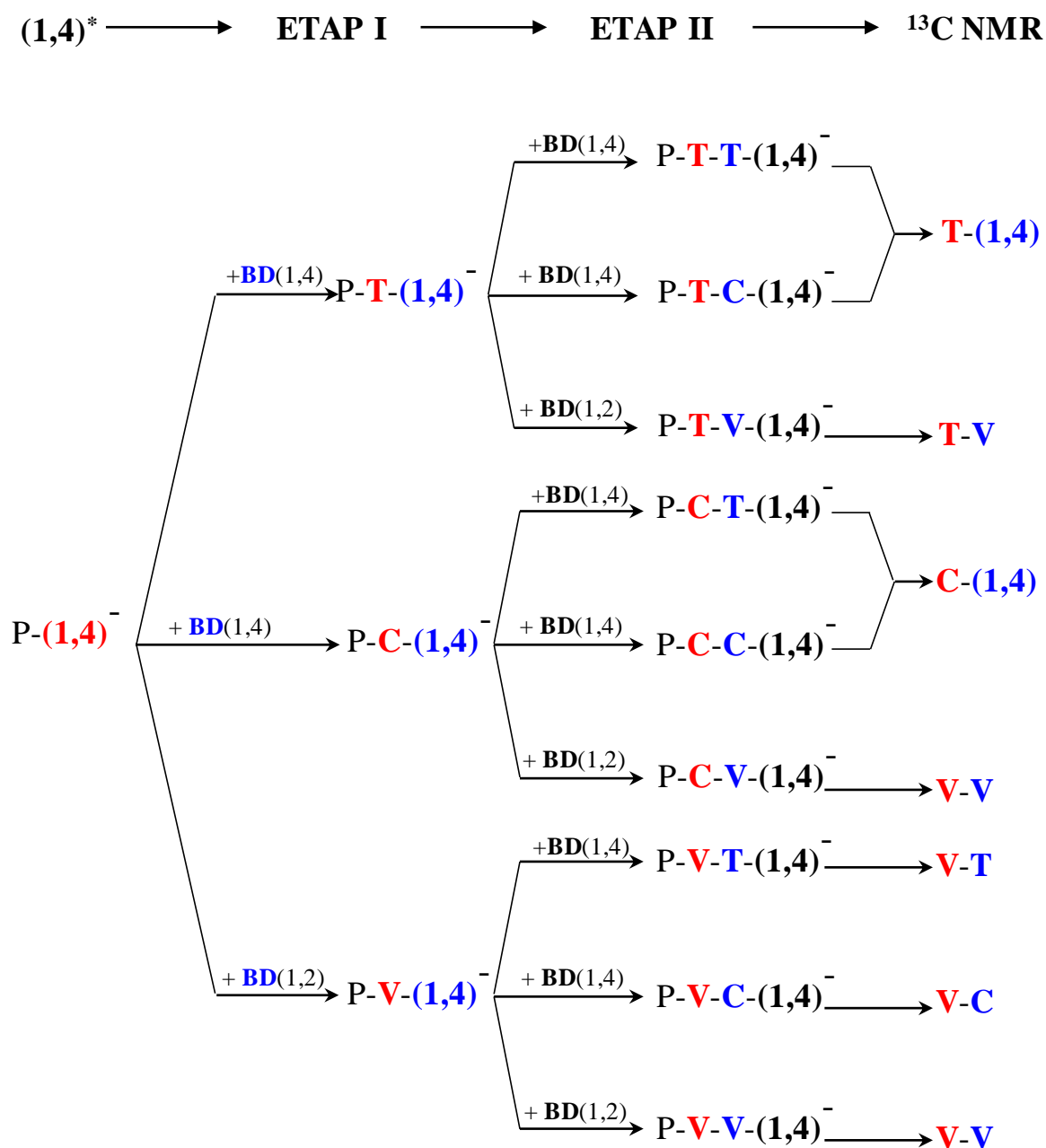
W przemysłowej produkcji kauczuków sterowanie zawartością struktur izomerycznych oraz ich wzajemnym ułożeniem musi być proste, ekonomiczne oraz praktyczne. W tym celu stosuje się głównie dodatki z grupy zasad i kwasów Lewisa (modyfikatory polarne) omówione w **rozdziale 2.4**.

Tabela 7 Bariera energetyczna (E^\ddagger) addycji butadienu w zależności od stopnia agregacji n-butylolitu, konfiguracji anionu polibutadienyłowego, konformacji butadienu oraz mechanizmu addycji⁹⁶

Stopień agregacji n-butylolitu	Konfiguracja anionu polibutadienyłowego	Konformacja BD	Addycja	E^\ddagger [kJ/mol]		
monomer	<i>trans</i>	<i>trans</i>	(1,4)	21		
		<i>cis</i>	(1,4)	8		
		<i>trans</i>	(1,2)	16		
		<i>cis</i>	(1,2)	9		
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	(1,4)	26		
		<i>cis</i>	(1,4)	7		
		<i>trans</i>	(1,2)	16		
		<i>cis</i>	(1,2)	17		
		dimer	<i>trans</i>	<i>trans</i>	(1,4)	46
				<i>cis</i>	(1,4)	48
<i>trans</i>	(1,2)			54		
<i>cis</i>	<i>cis</i>		(1,2)	59		
	<i>trans</i>		(1,4)	49		
	<i>cis</i>		(1,4)	52		
trimer	<i>trans</i>	<i>trans</i>	(1,2)	54		
		<i>cis</i>	(1,2)	60		
		<i>trans</i>	(1,4)	60		
		<i>cis</i>	(1,4)	67		
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	(1,2)	48		
		<i>cis</i>	(1,2)	53		
		<i>trans</i>	(1,4)	54		
		<i>cis</i>	(1,4)	63		
tetramer	<i>trans</i>	<i>trans</i>	(1,2)	53		
		<i>cis</i>	(1,2)	56		
		<i>trans</i>	(1,4)	104		
		<i>cis</i>	(1,4)	99		
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	(1,2)	86		
		<i>cis</i>	(1,2)	96		
		<i>trans</i>	(1,4)	99		
		<i>cis</i>	(1,4)	103		
	<i>trans</i>	<i>trans</i>	(1,2)	86		
		<i>cis</i>	(1,2)	93		

2.3.4 Mechanizm powstawania diad struktur izomerycznych butadienu w polimeryzacji anionowej

Na podstawie mechanizmu polimeryzacji anionowej dienów (**Rysunek 11**) rozrysowano możliwy przebieg addycji butadienu prowadzący do poszczególnych diad struktur izomerycznych (**Rysunek 13**).



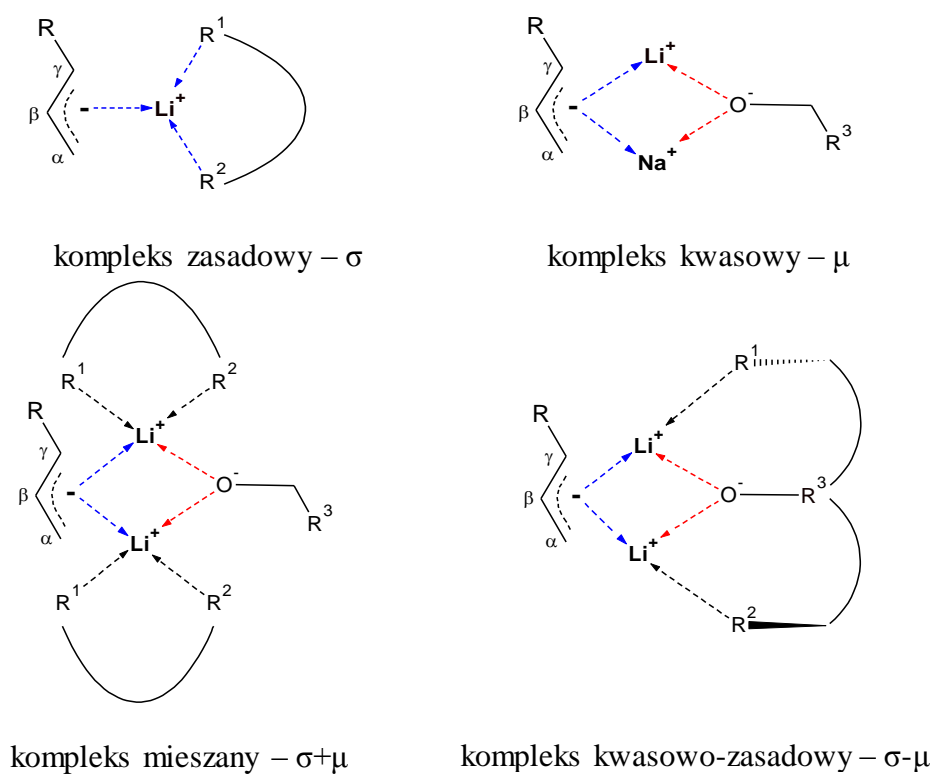
Rysunek 13 Mechanizm powstawania diad struktur izomerycznych butadienu, gdzie: $(1,4)^-$ – zdelokalizowany anion polibutadienyłowy, $+\text{BD}(1,2)$ – addycja butadienu według mechanizmu (1,2), $+\text{BD}(1,4)$ – addycja butadienu według mechanizmu (1,4), C – *cis*-1,4, T – *trans*-1,4, V – grupa winylowa, (1,4) – *cis*-1,4 lub *trans*-1,4

Według zaprezentowanego mechanizmu, zdelokalizowana forma anionu polibutadienyłowego ($P-(1,4)^-$) w momencie przyłączenia kolejnej jednostki monomerycznej butadienu (BD) może ulec przekształceniu poprzez mechanizm addycji (1,4) prowadzącej do struktury *cis*-1,4 ($P-C-(1,4)^-$) lub *trans*-1,4 ($P-T-(1,4)^-$), oraz według mechanizmu addycji (1,2) prowadzącej do grupy winylowej ($P-V-(1,4)^-$). Uzyskane w pierwszym etapie konfiguracje jednostek izomerycznych poprzedzające $(1,4)^-$ są ustalone i nie mogą zostać zmienione bez ingerencji w wiązania kowalencyjne. Przyłączenie kolejnej jednostki monomerycznej do powstałych w pierwszym etapie struktur powoduje ustalenie się następnych struktur izomerycznych (etap II) według możliwych trzech mechanizmów, w rezultacie uzyskuje się 9 możliwych do zaobserwowania diad struktur izomerycznych butadienu (**Tabela 2**). Rozkład prawdopodobieństwa na przedstawionym diagramie (**Rysunek 13**) dla powstania każdej diady jest identyczny i wynosi 0,111. W praktyce rozkład diad w łańcuchu polibutadienu jest ściśle związany ze stanami równowagi struktur izomerycznych butadienu w zdelokalizowanym anionie polibutadienyłowym (**Rysunek 12**) i w zależności od tego, w którym kierunku jest przesunięty stan równowagi w tym kierunku będzie się przesuwało prawdopodobieństwo wystąpienia poszczególnych diad. Stosując metodę Sato¹⁴ na podstawie analizy ¹³C NMR można wyznaczyć udziały 7 z 9 diad występujących w łańcuchu polibutadienu, gdyż diady T-T i T-C oraz C-C i C-T nie są od siebie rozróżnialne, dlatego wyraża się je odpowiednio w postaci T-(1,4) oraz C-(1,4). Wyliczony na podstawie ¹³C NMR rozkład diad bezpośrednio dostarcza informacji o rozkładzie prawdopodobieństwa występowania sekwencji parzystych.

2.4 Modyfikatory polarne polimeryzacji anionowej

Modyfikatory polarne wprowadza się do procesu polimeryzacji anionowej prowadzonej w rozpuszczalnikach niepolarnych tj. cykloheksan, heksan, toluen. Związki te, ze względu na swój charakter chemiczny, tworzą zróżnicowane kompleksy z żyjącym końcem łańcucha polimerowego, prowadząc do indywidualnego wpływu modyfikatora polarnego na mikrostrukturę polimeru oraz na proces polimeryzacji^{7,97}.

Można wyróżnić dwa główne typy modyfikatorów polarnych – zasadowe, tworzące kompleks sigma (σ) oraz kwasowe, tworzące kompleks mi (μ) (**Rysunek 14**). Modyfikatory zasadowe (aminy, etery, amino-etery, związki fosforowe) oddziałują wolnymi parami elektronowymi z kationem destabilizując parę jonową, jednocześnie znacząco przesuwają równowagę par jonowych w kierunku wolnych par (**Rysunek 8**). Modyfikatory kwasowe (alkilowe pochodne glinu, cynku, magnezu, alkoholany metali), tworzą stabilny kompleks bimetaliczny i stabilizując parę jonową przesuwają równowagę w kierunku par kontaktowych, co powoduje obniżenie stałej szybkości polimeryzacji dienów.



Rysunek 14 Schematyczna budowa kompleksów modyfikatorów polarnych

Wyróżnić można także układy mieszane, w których stosuje się mieszaninę modyfikatora kwasowego z zasadowym ($\sigma+\mu$) oraz modyfikatory kwasowo-zasadowe ($\sigma-\mu$) (**Rysunek 14**). Zmieszane ze sobą modyfikatory kwasowe i zasadowe ($\sigma+\mu$) tworzą równocześnie z tym samym centrum aktywnym zarówno kompleks typu σ jak i typu μ . Należy zwrócić uwagę, że w takim układzie stabilny bimetaliczny kompleks typu μ jest destabilizowany przez obecność zasady Lewisa, która nie mając ograniczeń sterycznych dąży do utworzenia kompleksu typu σ . W związkach kwasowo-zasadowych, jedna cząsteczka modyfikatora łączy w sobie charakter kwasowy i zasadowy. Taki rodzaj modyfikatora polarnego, tak jak mieszanina zasady i kwasu Lewisa, również tworzy równocześnie z tym samym centrum aktywnym zarówno kompleks typu σ jak i typu μ . Jednakże natura cząsteczki modyfikatora kwasowo-zasadowego bardzo silnie wymusza geometrię kompleksu typu $\sigma-\mu$. Z powodu ograniczonej mobilności grupy kwasowej i zasadowej w obrębie jednej molekuly modyfikatora polarnego, destabilizacja kompleksu typu μ przez grupę zasadową jest mocno ograniczona.

W pracy wykorzystano nazewnictwo kompleksów⁹⁸ stosowane od lat 70-tych i pojawiające się w wielu pracach naukowych dotyczących wpływu kompleksów σ ^{99,100}, μ ¹⁰¹⁻¹⁰⁴ oraz σ/μ ^{105,106} głównie na proces polimeryzacji anionowej monomerów akrylowych, ale także monomerów dienowych.

Zastosowanie modyfikatorów polarnych znacząco obniża stopień agregacji związków metaloorganicznych⁵⁴ tym samym obniża barierę energetyczną addycji kolejnych jednostek monomerycznych⁹⁶ (**Tabela 7**). Niemniej jednak obecność modyfikatorów polarnych powoduje powstawanie nowych barier energetycznych oraz sterycznych wynikających z tworzenia się nowych wiązań kompleksujących między modyfikatorem a centrum aktywnym polimeryzacji¹⁰⁷.

Istnieje wiele przykładów wykorzystania modyfikatorów polarnych w procesie anionowej polimeryzacji dienów a także akrylanów^{55-64,72,80-83,97,98}. Niemniej jednak, badania opisane dotychczas w literaturze, dotyczące wpływu modyfikatorów polarnych na mikrostrukturę i kinetykę polimeryzacji anionowej dienów, były prowadzone na przestrzeni kilkudziesięciu lat przez wiele grup badawczych, przy zastosowaniu niejednakowych warunków reakcji (temperatura^{7,75}, rozpuszczalnik⁷, stężenia⁷⁹, rodzaj modyfikatora polarnego⁵⁵⁻⁶⁴), które znacząco wpływają na omawiane parametry. Dlatego też na podstawie analizy dostępnej literatury, nie można bezpośrednio określić indywidualnego wpływu i roli modyfikatorów polarnych uwzględniając grupę chemiczną (np. amionową, eterową) a także rodzaj kompleksu,

jaki tworzą z centrum aktywnym (σ , μ , $\sigma+\mu$, $\sigma-\mu$) na szybkość polimeryzacji anionowej oraz mikrostrukturę otrzymanego polimeru.

W **tabeli 8** przedstawiono przykładowe porównanie wykorzystania modyfikatorów polarnych w procesie anionowej polimeryzacji 1,3-butadienu. Na podstawie zebranych danych można wywnioskować, że rodzaj zastosowanego modyfikatora polarnego ma znaczący wpływ na mikrostrukturę otrzymanego polimeru. Stosując kolejno modyfikator kwasowy, zasadowy i mieszany udział struktur 1,2 w polibutadienie, w stosunku do układu niemodyfikowanego wzrasta. Rodzaj zastosowanego modyfikatora ma nie tylko wpływ na udział struktur 1,2 w polibutadienie, ale także na stosunek zawartości struktur izomerycznych *cis* do *trans* oraz na stałą szybkości reakcji⁶⁵⁻⁶⁸. Bardziej szczegółowy wpływ poszczególnych typów modyfikatorów polarnych zostanie omówiony w **rozdziale 2.4.1 – 2.4.3**.

Tabela 8 Wpływ różnych typów modyfikatorów polarnych na mikrostrukturę polibutadienu. Porównanie z niemodyfikowanym układem inicjującym (BuLi – *n*-butylolit, NaOtBu – *tert*-butanolan sodu, TMEDA – *N,N,N',N'*-tetrametyloetylenodiamina)

Typ modyfikatora polarnego	Układ inicjujący	Zawartość struktur izomerycznych butadienu [%mol]			Lit.
		<i>cis</i> -1,4	<i>trans</i> -1,4	1,2	
-	BuLi	40,5	53,3	6,2	65
kwasowy	BuLi/NaOtBu	6	27	67	66
zasadowy	BuLi/TMEDA		24	76	67
mieszany	BuLi/ NaOtBu/TMEDA		18	82	68

2.4.1 Wpływ zasadowych modyfikatorów polarnych (σ) na mikrostrukturę kauczuków dienowych

Wpływ temperatury oraz rodzaju rozpuszczalnika na proces homopolimeryzacji butadienu został zbadany przez Uranecka⁶⁵. Polimeryzacje przeprowadzono w cykloheksanie (CH) oraz mieszaninie tetrahydrofuranu i cykloheksanu (THF/CH). Na podstawie wyselekcjonowanych z jego pracy danych przedstawionych w **tabeli 9** można wywnioskować, że wraz ze wzrostem temperatury polimeryzacji udział struktur 1,2 w łańcuchu polimerowym maleje. Zależność ta jest bardziej widoczna w przypadku polimeryzacji przeprowadzonej w mieszaninie THF/CH (stosunek molowy THF/CH = 1,23/100) niż w samym cykloheksanie. Jednocześnie widać, że

stosując mieszaninę THF/CH zwiększa się zawartość struktur 1,2 w polibutadienie a stosunek *cis/trans* jest niższy w wysokich temperaturach polimeryzacji.

Tabela 9 Wpływ temperatury oraz rodzaju rozpuszczalnika na proces homopolimeryzacji butadienu (CH – cykloheksan, THF/CH – mieszanina tetrahydrofuranu i cykloheksanu)⁶⁵

Temperatura polimeryzacji [°C]	Rozpuszczalnik	Zawartość struktur 1,2 w polibutadienie [%]	Stosunek <i>cis/trans</i>
5	CH	5,0	0,82
	THF/CH	57,5	0,72
50	CH	6,8	0,84
	THF/CH	31,8	0,59
100	CH	8,5	0,77
	THF/CH	18,7	0,62

Jak wykazał Uraneck⁶⁵ obecność zasad Lewisa w rozpuszczalniku niepolarnym w procesie anionowej polimeryzacji butadienu oraz izoprenu ma silny wpływ na mikrostrukturę otrzymanego polimeru. W obecności modyfikatorów zasadowych dochodzi do zwiększania w łańcuchu polibutadienu udziału struktury izomerycznej 1,2. Wraz ze wzrostem stężenia zasad Lewisa zawartość struktur winylowych rośnie a wraz ze wzrostem temperatury zawartość struktur winylowych spada, niezależnie od rodzaju zastosowanego modyfikatora. Na podstawie przeglądu literaturowego w **tabeli 10** zebrano informacje dotyczące wpływu różnych modyfikatorów zasadowych i temperatury procesu na mikrostrukturę polibutadienu. Jak można zauważyć w wielu pracach ograniczano się wyłącznie do wyznaczenia wpływu zmiennego stężenia modyfikatora polarnego na zawartość grup winylowych, pomijając możliwy wpływ na stosunek struktur izomerycznych *cis/trans*.

Tabela 10 Wpływ zasadowych modyfikatorów (zasad Lewisa) oraz temperatury na udział struktur 1,2 w polibutadienie

Zasada Lewisa	Skrót (MOD)	MOD/Li (stosunek molowy)	Zawartość struktur 1,2 w polibutadienie [%]				Lit.
			5°C	30°C	50°C	70°C	
trietyloamina	TEA	30	-	21	18	14	55
		270	-	37	33	25	
eter dietylowy	EDE	12	-	22	16	14	

		96	-	36	26	24	
		180	-	38	29	27	
		5	-	44	25	20	
tetrahydrofuran	THF	45	-	69	41	39	55
		85	-	73	49	46	
		0,1	-	51	24	14	
eter bis(2-metoksyetylowy)	DIGLYME	0,45	-	77	56	28	55
		0,8	-	78	64	40	
		0,6	-	73	46	30	
<i>N,N,N',N'</i> - tetrametyloetylenodiamina	TMEDA	0,4	78	-	-	-	108
		6,7	85	-	-	-	56
		1,14		76	61	46	
1,2-dipiperydnoetan	DIPIP	0,5	91	50	44	21	
		1	99	99	68	31	57
1,2-dimorfolidynoetan	DME	1	88	62	34	17	
		4	98	86	63	28	
		6	-	-	9,5	-	55
		120	-	-	10,5	-	
		10	-	26	-	-	
eter difenylowy	DPE	20	-	29	-	-	
		40	-	32	-	-	109
		80	-	36	-	-	
		150	-	39	-	-	
		300	-	42	-	-	
1,4- diazabicyklo[2.2.2]oktan	DABCO	3	-	41	-	-	
		6	-	-	9	-	55
eter fenylowo-metylowy	anizol	60	-	-	10	-	
		120	-	-	12	-	
		10	-	36	-	-	
1,4-dioksan (temperatura reakcji 35°C)	-	20	-	57	-	-	109
		40	-	66	-	-	
		80	-	72	-	-	

		150	-	76	-	-	
		300	-	78	-	-	
2,2'-bis(4,4,6-trimetylo-1,3-dioksan)	DIDIOX	0,2	85	-	-	-	110
		1	95				
		0,5	97	91	80	63	
N,N,N',N'-tetrametylo-1,2-diamonocyklopentan	TMDC	0,7	59	-	-	-	111
		3,0	71	-	-	-	
2-(oksolano-2-yl)-1,3-dioksolan	ODO	0,04	-	-	56	-	112
		0,78	-	-	62	-	
		1,56	-	-	70	-	
		2,72	-	-	74	-	

Starając się znaleźć powiązanie między wpływem modyfikatora polarnego a zawartością grup winylowych w łańcuchu polimerowym Fetters i inni¹¹³ stwierdzili że związki, które w zdecydowany sposób promują addycję (1,2) wykazują wysoką entalpię interakcji między *n*-butylolitem a zastosowanym modyfikatorem. Najwyższą entalpię wykazały tzw. modyfikatory bidentne, czyli takie, które posiadają w cząsteczce dwa atomy azotu lub tlenu (TMEDA, DIPIP). Bandermann i inni^{58,109} również zbadali wpływ entalpii interakcji modyfikatora na mikrostrukturę polibutadienu oraz poliizoprenu dochodząc do tych samych wniosków co Fetters. Jednakże wykazali także, że nie można analizować wpływu modyfikatorów na zawartość grup winylowych poprzez porównywanie stałej dielektrycznej (ϵ), momentu dipolowego cząsteczek (μ) ani też liczb donorowych Gutmanna (DN). Dla porównania DIGLYME ($\epsilon = 5,8 \cdot 10^{-30}$ cm, $\mu = 6,6$ kJ/mol) ma stosunkowo niską stałą dielektryczną w porównaniu z THF ($\epsilon = 7,58 \cdot 10^{-30}$ cm, $\mu = 5,8$ kJ/mol), a w znacznie większy sposób wpływa na udział struktur 1,2 w polibutadienie. Jednocześnie wartości momentu dipolowego poszczególnych modyfikatorów zasadowych niewiele się różnią by móc za ich pomocą klasyfikować te związki. Dla porównania TEA (DN = 255,4 kJ/mol, $\Delta H_{\text{TEA/BuLi}} = 5$ kJ/mol) w porównaniu z TMEDA (DN = 230,3 kJ/mol, $\Delta H_{\text{TMEDA/BuLi}} = 43,1$ kJ/mol) ma znacznie większą liczbę donorową DN, a jej wpływ na zawartość struktur 1,2 w polibutadienie jest bardzo mały. Analiza entalpii interakcji modyfikatora z inicjatorem pozwala skorelować ilości modyfikatora z zawartością struktur 1,2 w polibutadienie ($\%1,2\text{BD}_{\text{TMEDA}} = 73\%$, $\%1,2\text{BD}_{\text{TEA}} = 21\%$).

Pomimo obserwowanej korelacji wpływ modyfikatorów na mikrostrukturę polimeru nie jest jednoznaczny, gdyż rozmieszczenie donorowych atomów tlenu i azotu w cząsteczce i jej budowa odgrywają kluczową rolę w trakcie powstawania łańcucha polimeru. Budowa DME sugerowałaby jego większy wpływ na udział struktur 1,2 w polibutadienie niż DIPIP, gdyż w cząsteczce jest więcej atomów donorowych. Natomiast stosując DME uzyskuje się znacznie mniej struktur winylowych niż przy użyciu DIPIP (**Tabela 10**). Zastosowanie DIPIP oraz stosunkowo niskiej temperatury w trakcie polimeryzacji anionowej umożliwiło po raz pierwszy otrzymanie w 1981 roku polibutadienu zawierającego prawie 100% struktur winylowych¹¹⁴.

Hsu^{115,116}, Halasa, Wetli¹¹⁷ oraz Zanzig¹¹⁸ zbadali wpływ pochodnych 2-(alkoksymetylo)-tetrahydrofuranu (gdzie alkoksy = metoksy, MTE, etoksy, ETE lub butoksy, BTE), na zawartość struktur izomerycznych poliizoprenu, stałą szybkości polimeryzacji oraz energię aktywacji (E_a). Na podstawie porównania z TMEDA stwierdzili oni, że wszystkie pochodne 2-(alkoksymetylo)-tetrahydrofuranu mają identyczny wpływ na zawartość struktur 1,2 oraz 3,4 poliizoprenu. Ustalili też, że przy stosunku molowym modyfikatora względem inicjatora 5:1 uzyskuje się poliizopren zawierający łącznie 65% struktur 1,2 i 3,4. Nie zaobserwowano natomiast różnicy między pochodnymi tetrahydrofuranu (ETE – $E_a = 50,5$ kJ/mol dla ETE/BuLi = 1/1) oraz TMEDA ($E_a = 50,4$ kJ/mol dla TMEDA/BuLi = 1/1) w wartościach energii aktywacji. Pozorna stała szybkości polimeryzacji przy zastosowaniu ETE ($k_{app} = 0,08$ mol·L⁻¹·min⁻¹) była dwa razy większa niż w przypadku zastosowania TMEDA ($k_{app} = 0,03$ mol·L⁻¹·min⁻¹) dla równomolowych stosunków modyfikatora względem inicjatora.

Kaempff i inni¹¹⁹ podsumowali użycie eteru koronowego (dicykloheksylo-18-korona-6, DCHE) w polimeryzacji 1,3-butadienu w połączeniu z inicjatorami alkilowymi sodu, rubidu oraz cezu. Stosując Na/DCHE w procesie polimeryzacji butadienu dla układu niezawierającego DCHE zaobserwowano wzrost zawartości struktur 1,2 z 35 % wag do 69 % wag dla układu z dodatkiem DCHE. Dodatek tego eteru koronowego do reakcji inicjowanych związkami metaloorganicznymi Rb oraz Cs nie wpłynął na mikrostrukturę polibutadienu, co jest związane z tym, że rozmiar pierścienia eteru koronowego (DCHE) jest zbliżony do rozmiaru atomu Na a rozmiary atomów Rb oraz Cs są znacznie większe, dlatego DCHE nie wykazuje z nimi interakcji.

Do modyfikacji procesu polimeryzacji anionowej butadienu Lin i Tsiang¹²⁰ wykorzystali 1,1-dietoksyetan (DIOXO) oraz 1,1,1-trietoksyetan (TEOA). Wykazali oni, że wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora rośnie nie tylko zawartość struktur 1,2 w polibutadienie (dla 10%: DIOXO = 85%, TEOA = 65%), ale także stała szybkości polimeryzacji

(dla 0,1‰: DIOXO = 370 s⁻¹, TEOA = 560 s⁻¹, dla 1‰: DIOXO = 1020 s⁻¹, TEOA = 3740 s⁻¹, dla 10‰: DIOXO = 4110 s⁻¹, TEOA = 14780 s⁻¹; w 40°C). Według Jingjie i Yuguo¹²¹ wzrost stałej szybkości polimeryzacji w obecności zasad Lewisa jest związany z obniżeniem wartości energii aktywacji reakcji.

Przedmiotem wielu patentów stało się również zastosowanie różnych pochodnych cyklicznych oraz liniowych eterów^{115,116,119,122,123}, amino-eterów¹²⁴, amin¹²⁵⁻¹²⁷ acetalii¹²² oraz alkilofosforanów i fosforoamidów^{123,128} do sterowania procesem polimeryzacji anionowej i decydowania o mikrostrukturze polibutadienu a także kopolimeru butadienu ze styrenem.

2.4.2 Wpływ kwasowych modyfikatorów polarnych (μ) na mikrostrukturę kauczuków dienowych

Modyfikatory kwasowe tj. alkilowe pochodne glinu, cynku, magnezu oraz alkoholany metali tworzą kompleksy bimetaliczne (kompleks μ), które silnie stabilizują pary jonowe (**Rysunek 14**). Stabilizacja par jonowych powoduje obniżenie stałej szybkości polimeryzacji dienów^{7,8,9,129}. Alkoholany litu (LiOR) może powstać w reakcji BuLi z nadtlakiem lub alkoholem (śladowe pozostałości stabilizatorów monomerów) na etapie inicjacji procesu¹³⁰. Jednakże wpływ LiOR na proces polimeryzacji anionowej butadienu nie jest znaczący^{131,132}, gdyż stosując LiOR/BuLi = 1/1 lub 6/1 zawartość grup winylowych w polibutadienie rośnie od 9% do 10%. W cykloheksanie, w przeciwieństwie do słabo działającego LiOR, wpływ innych alkoholany metali grupy pierwszej układu okresowego na mikrostrukturę polibutadienu jest znacznie większy (**Tabela 11**). Wpływ temperatury na zawartość struktur 1,2 w polibutadienie jest analogiczny jak w przypadku zasad Lewisa⁶⁶.

Tabela 11 Wpływ mieszaniny alkoholany Li, Na, K z *n*-butylolitem lub *n*-butylosodem na mikrostrukturę polibutadienu w temperaturze 30°C

Układ inicjujący (<i>n</i> -BuMt/MtOtBu = 1/1)	Zawartość struktur izomerycznych butadienu [%]			Lit.
	<i>cis</i> -1,4	<i>trans</i> -1,4	1,2	
BuLi	40,5	53,3	6,2	65
BuNa	6,7	17,3	66,5	133
<i>n</i> -BuLi/LiOtBu	93		7	132
<i>n</i> -BuNa/LiOtBu	43,2		56,8	133

<i>n</i> -BuLi/NaOtBu	6	27	67	66
<i>n</i> -BuNa/NaOtBu	7,2	35,3	57,5	133
<i>n</i> -BuLi/KOtBu	19	33	48	66
<i>n</i> -BuNa/KOtBu	10,5	42,0	47,5	133

Zastosowanie wyłącznie *n*-butylolitu, sodu i potasu, jako inicjatorów anionowej polimeryzacji 1,3-butadienu prowadzi do otrzymania niskocząsteczkowych produktów z niską wydajnością procesu¹³⁴. Natomiast dodanie do tych inicjatorów kwasowych modyfikatorów np. *tert*-butanolanu Li, Na, K prowadzi do otrzymania wysokocząsteczkowych produktów z wydajnością zbliżoną do 100% oraz zróżnicowaną zawartością struktur izomerycznych butadienu^{133,135,136}. Na podstawie zestawienia informacji podanych w literaturze^{65,132,133} (**Tabela 11**) widać, że gdy stosuje się sam BuNa lub układ BuNa/LiOtBu to dochodzi do preferencji addycji (1,2) w przeciwieństwie do BuLi/LiOtBu, który nie ma żadnego wpływu na mikrostrukturę polimeru. W sytuacji, gdy stosuje się alkohol potasu, zawartość struktur 1,2 w polibutadienie jest mniejsza w porównaniu z alkoholem sodu, niezależnie od zastosowanego inicjatora.

Połączenie związku metaloorganicznego np. *n*-butylolitu z alkoholem, określane mianem superzasady¹³⁷, znalazło zastosowanie już w 1960 roku, nie tylko w inicjacji procesu polimeryzacji¹³¹⁻¹³⁹, ale także w reakcjach organicznych np. addycja do wiązania podwójnego, reakcja metalacji czy reakcja Wurtza^{52,53,140}.

Zastosowanie dodatków modyfikujących w postaci pochodnych alkiloglinu, magnezu oraz cynku¹⁴¹ w połączeniu z alkoholami baru¹⁴²⁻¹⁴⁵ lub potasu¹⁴⁶ umożliwia kontrolowaną polimeryzację anionową butadienu oraz jego kopolimeryzację ze styrenem. Takie układy inicjujące prowadzą do otrzymania polibutadienu o zawartości izomeru *trans* sięgającej nawet 90%. Z drugiej strony takie dodatki działają jako opóźniacze procesu polimeryzacji anionowej.

Carlotti i inni^{141,147} zbadali wpływ dibutylo-magnezu (Bu₂Mg) z triizobutyloglinem (*i*Bu₃Al) na homopolimeryzację butadienu inicjowaną *sec*-BuLi. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzili, że jedynie zmiana stosunku molowego [Bu₂Mg]/[Li] wpływa znacząco na zawartość struktur 1,2 w polibutadienie a niewielki dodatek zarówno Bu₂Mg jak i *i*Bu₃Al drastycznie obniża stałą szybkości polimeryzacji (*k*). Dla stosunków [Bu₂Mg]/[Li] = 0/1, 1/1, 2/1, 4/1 zawartość

struktur 1,2 w polibutadienie wzrasta od 10% do 30% a wartość stałej szybkości polimeryzacji spada ($k = 1,9_{0/1}, 0,4_{1/1}, 0,04_{2/1}, 0,007_{4/1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$). Zmiana stosunku molowego $[\text{iBu}_3\text{Al}]/[\text{Li}] = 0/1, 0,7/1, 0,85/1, 1/1$ nie zmienia natomiast mikrostruktury polimeru, ale powoduje także obniżenie wartości stałej szybkości polimeryzacji ($k = 15_{0/1}, 0,51_{0,7/1}, 0,034_{0,85/1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) aż do zatrzymania procesu polimeryzacji przy zastosowaniu stosunku $[\text{iBu}_3\text{Al}]/[\text{Li}] = 1/1$. W kolejnej pracy Deffieux i inni¹⁴⁸ ponownie zbadali wpływ $[\text{Bu}_2\text{Mg}]/[\text{Li}]$ na mikrostrukturę polibutadienu wykazując dodatkowo wpływ zmiany stosunku Mg/Li na udziały trzech struktur izomerycznych butadienu. Wzrost stosunku Mg/Li w zakresie (1-10)/1 spowodował liniowy wzrost zawartości struktur izomerycznych 1,2 butadienu od ~11% do ~48% oraz liniowy spadek struktur *trans*-1,4 butadienu z ~50% do ~31%.

Jak przedstawiono wcześniej w **tabeli 10**, budowa zasadowego modyfikatora polarnego ma znaczący wpływ na mikrostrukturę powstającego polimeru. Natomiast wpływ budowy cząsteczki alkoholanów otrzymanych z alcholi tj. 2,4-dimetylopentanolu (SDMP), 2-etyloheksanolu (SEH), 2-izopropyl-5-metylo-cykloheksanol (SMT), p-nonylofenolu (SNP), p-dodecylofenol (SDDP) oraz *tert*-pentanolu na udział poszczególnych struktur izomerycznych w polibutadienie oraz szybkość polimeryzacji jest identyczny⁶⁸. Świadczy to o tym, że w przypadku modyfikatorów kwasowych główny wpływ na modyfikację mikrostruktury ma stabilny kompleks bimetaliczny, a nie struktura cząsteczki.

2.4.3 Wpływ mieszanych modyfikatorów polarnych ($\sigma+\mu$) na mikrostrukturę kauczuków dienowych

Wśród modyfikatorów polarnych wyróżnić można także takie, gdzie stosuje się mieszaninę modyfikatorów kwasowych oraz zasadowych ($\sigma+\mu$) oraz modyfikatory kwasowo-zasadowe ($\sigma-\mu$) gdzie jedna cząsteczka modyfikatora łączy w sobie charakter kwasowy i zasadowy (**Rysunek 14**). Zastosowanie mieszanych modyfikatorów kwasowo-zasadowych ($\sigma+\mu$) powoduje ich synergiczny wpływ na zawartość struktur izomerycznych w polibutadienie oraz poliizoprenie oraz w znaczy sposób przyspiesza szybkość polimeryzacji¹⁴⁹.

Hsu i inni^{150,151} zastosowali układ amyłanu sodu (NaOAm) z TMEDA, 2-(etoksymetylo)-tetrahydrofuranem (ETE), 2-(dimetyloaminometylo)-N-metylopiperydyną (DMAMP) oraz sparteiną do polimeryzacji butadienu oraz izoprenu. Analizując wybrane dane z pracy⁶⁸, zebrane w **tabeli 12**, można wywnioskować, że niewielki dodatek NaOAm drastycznie przyspiesza szybkość polimeryzacji (10 min – 90% konwersji) oraz silnie wpływa na zawartość

struktur 1,2 w polibutadienie (82%). Zastosowanie innych zasad Lewisa niż TMEDA również przyspiesza polimeryzację izoprenu, równocześnie zwiększając zawartość struktur 1,2 i 3,4 w jego łańcuchu polimerowym.

Tabela 12 Wpływ układów modyfikatorów na czas polimeryzacji oraz zawartość struktur izomerycznych butadienu (BD) oraz izoprenu (IP) w temperaturze 70°C⁶⁸

Układ modyfikatora	Czas 90% konwersji [min]	Zawartość izomerycznych struktur butadienowych lub izoprenowych [%]	
		1,2-IP/BD	3,4-IP
Polibutadien			
TMEDA/Li = 3/1	70	-	-
NaOAm/TMEDA/Li = 0,5/3/1	10	82	-
NaOAm/TMEDA/Li = 1/3/1	-	82	-
NaOAm/TMEDA/Li = 3/3/1	-	82	-
NaOAm/TMEDA/Li = 1/2/1	-	82	-
NaOAm/TMEDA/Li = 1/5/1	-	83	-
Polizopren			
ETE/Li	240	-	-
TMEDA/Li = 3/1	45	4	57
NaOAm/TMEDA/Li = 0,5/3/1	10	14	76
DMAMP/Li	120	2	44
NaOAm/DMAMP/Li	30	9	67
Sparteina/Li	180	0	13
NaOAm/Sparteina/Li	45	5	59

Lehong i Shenckang¹⁵² przebadali wpływ układu *tert*-amylanu potasu (KO*t*Am) z dodatkiem THF w środowisku niepolarnym na zawartość poszczególnych jednostek powtarzalnych w kopolimerze butadienu i styrenu. Stwierdzili, że przy stosunku K/Li = 0,1 i THF/Li = 0,01 – 1 zawartość struktur 1,2 butadienowych jest stała (~15%). Wraz ze wzrostem stosunku THF/Li zawartość izomeru *cis* spada przy THF/Li = 0,01 – 0,1, a następnie rośnie, gdy THF/Li = 0,1 – 1. W przypadku zastosowania K/Li = 0,1 i THF/Li = 10 – 320 zaobserwowano liniowy wzrost zawartości struktur 1,2 butadienowych (20 – 30%) oraz liniowy spadek udziału izomeru *cis*. Zmienny wpływ bardzo małych ilości THF na proces polimeryzacji wykazał już Bywater⁸⁰.

Udowodnił on, że stosując dodatek TMEDA/Li w przedziale od 0,01 – 0,05/1 pozorna stała szybkości polimeryzacji styrenu w benzenie rośnie dwukrotnie. Dodatek THF powyżej 0,05/1 obniża zaś wartość stałej szybkości o rząd wielkości. Wpływ ten jest tłumaczony powstawaniem kompleksów o różnym stopniu agregacji. Yang¹⁵³ i Xiao¹⁵⁴ zbadali wpływ układu BuLi z *para*-metylofenolanem potasu (KOPh) w ksylenie na liczbę przeniesień łańcucha, rozkład mas molowych (M_w/M_n) polibutadienu oraz zawartość struktur 1,2. Stwierdzili on, że wraz ze wzrostem stosunku molowego KOPh/BuLi (od 0 do 1/1) liczba przeniesień łańcucha wzrosła aż o 33% a rozkład mas molowych wzrósł ponad trzykrotnie ($M_w/M_n = 3,26$) dla najwyższego stosunku KOPh/BuLi. Równocześnie zawartość grup winylowych wzrosła od ~15% do około 51%. Wprowadzając dodatkowo do tego samego układu inicjującego (KOPh/BuLi – 1:1) zasadowy modyfikator polarny – eter bis(2-metoksyetylowy) (DIGLIME)⁵⁵, liczba przeniesień łańcucha wynosiła aż 47% a rozkład mas molowych wynosił $M_w/M_n = 4,15$. Natomiast wzrost stosunku molowego KOPh/BuLi w obecności DIGLIME spowodował spadek zawartości grup winylowych z 75,7% do 52%.

Makhiyanov i inni^{155,156} zastosowali złożoną mieszaninę alkoholanu sodu, alkoholanu magnezu i aminoalkoholanu magnezu i sodu (Lapramolat M-3) w polimeryzacji butadienu inicjowanej *n*-BuLi. Użycie Lapramolatu M-3 w zakresie stosunków molowych (0,03 – 0,4)/1 prowadziło do liniowego wzrostu zawartości struktur izomerycznych 1,2 butadienu od 11,2% do 70,2% natomiast zawartość struktur *cis*-1,4 butadienowych spadła liniowo od 37,2% do 15,0%. Zaobserwowano także, że stosując Lapramolat M-3 zawartość struktur izomerycznych *trans*-1,4 butadienu jest o ~10% większa niż w przypadku polibutadienu otrzymanego przy użyciu *n*-BuLi jako jedynego inicjatora. Akhmetov i Burganov¹⁵⁷ również zastosowali Lapramolat M-3 dochodząc do tych samych wniosków mikrostrukturalnych co Makhiyanov i inni^{155,156}, jednakże swoje badania rozszerzyli o pomiary kinetyki reakcji. Ustalili oni, że stosując Lapramolat M-3 w zakresie (0,05 – 1)/1 stała szybkości polimeryzacji (k_p) rośnie liniowo od 79 do 2079 [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$].

Nie odnaleziono natomiast w dostępnej literaturze przykładu zastosowania modyfikatorów kwasowo-zasadowych tworzących kompleksy σ - μ z centrum aktywnym w trakcie polimeryzacji anionowej dienów. Należy jednak wspomnieć, że Marchal i inni¹⁵⁸ zastosowali 2-(dimetyloamino)-etanolanu litu jako kwasowo-zasadowego modyfikatora polarnego podczas kontrolowanej polimeryzacji anionowej metakrylanu metylu w rozpuszczalniku niepolarnym oraz w wysokiej temperaturze.

2.4.4 Modyfikatory polarne polimeryzacji anionowej - podsumowanie

Z zebranych informacji można wywnioskować, że dodatek zasad Lewisa w trakcie polimeryzacji 1,3-butadienu promuje addycję (1,2), umożliwiając otrzymanie polibutadienu składającego się głównie ze struktur 1,2 oraz umożliwia otrzymanie statystycznych kopolimerów dienów ze styrenem. Działanie modyfikatorów polarnych jest ściśle związane z entalpią interakcji z kationem, budową cząsteczki modyfikatora oraz temperaturą procesu. Dodatek kwasów Lewisa, poprzez silną stabilizację propagującego centrum, spowalnia proces polimeryzacji anionowej, w zróżnicowany sposób wpływa na mikrostrukturę polimeru, sprzyja reakcjom ubocznym np. metalacji oraz umożliwia otrzymanie statystycznych kopolimerów ze styrenem. Zaobserwowano, że zastosowanie modyfikatorów kwasowych sprzyja powstawaniu w polibutadienie zwiększonej zawartości struktur *trans*-1,4 butadienu. Modyfikatory mieszane (kwasowo-zasadowe) tworzące kompleks typu $\sigma+\mu$ należą do bardzo aktywnych układów inicjujących, które znacząco przyspieszają proces polimeryzacji, zwiększają zawartość struktur 1,2 w polibutadienie oraz równoważą współczynniki reaktywności butadienu/izoprenu i styrenu. Nie odnotowano natomiast przykładów zastosowania modyfikatorów kwasowo-zasadowych ($\sigma-\mu$) (**Rysunek 14**) w polimeryzacji anionowej butadienu/izoprenu lub ich kopolimerów ze styrenem.

3 CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy było określenie i porównanie wpływu modyfikatorów polarnych należących do grupy zasad i kwasów Lewisa, tworzących kompleksy typu σ , μ , $\sigma+\mu$ oraz $\sigma-\mu$ na mikrostrukturę polibutadienu oraz kinetykę procesu polimeryzacji anionowej. Jako że nie odnaleziono w literaturze usystematyzowanych badań dotyczących roli modyfikatorów polarnych na proces polimeryzacji anionowej butadienu, postanowiono zbadać i szczegółowo porównać indywidualny wpływ modyfikatorów polarnych tego samego rodzaju, np. z obrębu zasad Lewisa, oraz określić wspólny wpływ rodzaju kompleksu, jaki tworzą modyfikatory polarne z centrum aktywnym, na zawartość i rozmieszczenie struktur izomerycznych butadienu w otrzymanym polimerze. Niniejsze badania przeprowadzono w ujednoliconych warunkach preparatywnych, uwzględniając tym samym istotny wpływ zmiennych warunków reakcji na uzyskane wyniki (rozpuszczalnik: cykloheksan, temperatura polimeryzacji: 70°C, czas polimeryzacji: 2h, inicjator: *n*-butylolit). Ponadto, postanowiono wyznaczyć wpływ modyfikatorów polarnych na kinetykę izotermicznej polimeryzacji anionowej 1,3-butadienu, wpływ zawartości struktur izomerycznych na temperaturę zeszklenia polimeru oraz właściwości lepkosprężyste. Dodatkowo przeprowadzono pomiary entalpii interakcji modyfikatorów polarnych z *n*-butylolitem i entalpii polimeryzacji 1,3-butadienu w obecności zmiennych stężeń modyfikatorów polarnych, starając się tym samym powiązać uzyskane wyniki z mechanistycznym aspektem polimeryzacji anionowej 1,3-butadienu.

Zakres pracy obejmował:

- wyznaczenie wpływu zmiennych stężeń modyfikatorów polarnych na zawartość i rozmieszczenie struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym, wykorzystując modyfikatory polarne należące do grupy:
 - zasad Lewisa (aminy, etery, amino-etery) – kompleks σ
 - kwasów Lewisa (alkoholan sodu) – kompleks μ
 - mieszanin zasad i kwasów Lewisa – kompleks $\sigma+\mu$
 - związków kwasowo-zasadowych – kompleks $\sigma-\mu$
- syntezę wykorzystanych w pracy związków kwasowo-zasadowych
- wyznaczenie wpływu równomolowych stosunków modyfikatora polarnego i inicjatora na kinetykę izotermicznego procesu polimeryzacji anionowej 1,3-butadienu

- pomiary entalpii interakcji modyfikatorów polarnych z *n*-butylolitem oraz entalpii polimeryzacji 1,3-butadienu
- charakterystykę mikrostrukturalną otrzymanych polibutadienów wykorzystując spektroskopię w podczerwieni (ATR-FT-IR) oraz spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H i ^{13}C NMR
 - obliczanie i interpretacja zawartości i rozmieszczenia struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym
- interpretację wyników uzyskanych z analizy chromatografii wykluczenia (SEC-MALLS), skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) oraz analizatora procesowego (RPA)

4 BADANIA WŁASNE

Przedmiotem badań w niniejszej pracy było zastosowanie i określenie wpływu modyfikatorów polarnych należących do związków chemicznych z grupy zasad i kwasów Lewisa, mogących tworzyć różnorakie kompleksy z centrum aktywnym podczas anionowej polimeryzacji 1,3-butadienu, na zawartość i rozmieszczenie struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym oraz na kinetykę procesu polimeryzacji.

Otrzymane wyniki odniesiono do wyników otrzymanych w trakcie polimeryzacji referencyjnej, podczas której nie użyto modyfikatora polarnego, otrzymując tym samym polibutadien, którego charakterystykę mikrostrukturalną przedstawiono w **tabeli 13**.

Tabela 13 Charakterystyka polibutadienu otrzymanego w trakcie polimeryzacji odniesienia, bez dodatku modyfikatora polarnego

SEC [kg/mol]				¹ H NMR [%]	ATR-FT-IR [%]		¹³ C NMR [%]	Zawartość diad struktur izomerycznych butadienu ¹³ C NMR [%]						
Mn	Mp	Mw	Mw/Mn	winył	winył	cis/trans	winył	cis/trans	C-V	T-V	V-C	V-T	C-(1,4)	T-(1,4)
164,9	174,5	179,4	1,09	9,0	9,9	1,24	4,9	0,96	3,2	3,5	2,3	4,4	25,7	57,1

W tym celu wytypowano dziesięć zasad Lewisa, w tym pięć trzeciorzędowych amin: N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiamina (TMEDA), 1,3,5-trimetylohexahydro-1,3,5-triazyna (TMT), tris[2-(dimetyloamino) etylo]amina (Me₆TREN), 1,4,8,11-tetrametylo-1,4,8,11-tetraazacyclo tetradekan (Me₄CYCLAM), 1,4-dimetylopiperazyna (DMPiP); trzy amino-etry: eter bis[2-(N,N-dimetyloamino)etylu] (DMEAEE), tetrahydrofurfurylo-N,N-dimetyloamina (THF-DEA), 2,2-dimorfolinodietyleter (DMDEE); dwa etery: 2,2-di(tetrahydrofurylo)propan (DTP), 2-(etoksymetylo)tetrahydrofuran (ETE), jeden kwas Lewisa: mentolan sodu, pięć równomolowych mieszanin zasady i kwasu Lewisa: SMT/TMEDA, SMT/TMT, SMT/DMEAEE, SMT/THF-DEA, SMT/DTP oraz cztery związki kwasowo-zasadowe: 2-[2-(dimetyloamino)etoksy]etanolan sodu (S-DMAEE), 1,3-bis(dimetyloamino)-2-propanolan sodu (S-bDMAP), 2-[[2-(dimetyloamino)etylo]metyloamino]etanolan sodu (S-DMAEMAE), 2-(2-etoksyetoksy)etanolan sodu (S-DEGMEE).

Wykaz zastosowanych modyfikatorów polarnych wraz ze strukturami chemicznymi przedstawiono w **tabeli 3**. Doboru modyfikatorów polarnych, w szczególności zasad Lewisa, dokonano mając na uwadze możliwość komercjalizacji niektórych wyników badań, tym samym

starano się dobrać ogólnodostępne związki chemiczne mogące posłużyć jako regulatory mikrostruktury polibutadienu. Niemniej jednak, na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego wyselekcjonowano inne niż te dotychczas opisane w literaturze związki chemiczne z grupy amin, eterów i amino-eterów, które mogłyby potencjalnie wpływać na mikrostrukturę polibutadienu.

Wszystkie wymienione modyfikatory polarne przebadano mając na uwadze wpływ zmiennego stężenia modyfikatora polarnego (MOD), wyrażonego jako stosunek molowy względem inicjatora (*n*-butylolit) (MOD/BuLi), na zawartość i rozmieszczenie struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym. Zakres oraz przyrost stężenia modyfikatora polarnego dobierano empirycznie dla każdego badanego związku chemicznego do momentu, aż wpływ przyrostu stężenia modyfikatora polarnego na zmiany mikrostrukturalne w łańcuchu polimerowym nie był znaczący. Zawartość struktur izomerycznych dla wszystkich badanych zakresów stężeń obliczono na podstawie otrzymanych widm ATR-FT-IR oraz ¹H NMR.

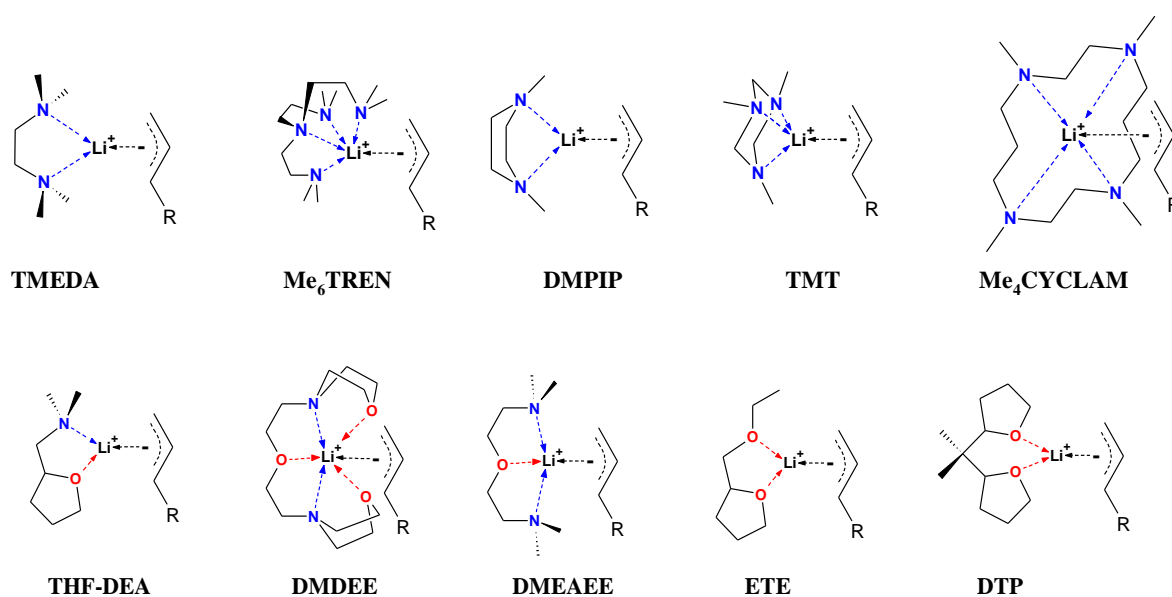
Ze względu na nakładanie się sygnałów odpowiadających strukturze *cis* oraz *trans* 1,4-butadienu, spektroskopię ¹H NMR wykorzystano wyłącznie do wyznaczenia zawartości struktury 1,2-butadienu (winyłowej) w łańcuchu polimerowym, (**Rysunek 5**). Natomiast spektroskopię ATR-FT-IR zastosowano do wyznaczenia wszystkich trzech struktur izomerycznych, gdzie w celu łatwiejszej interpretacji danych zawartości struktury *cis*-1,4 oraz *trans*-1,4 wyrażono w postaci stosunku *cis/trans*. Wyznaczona zawartość struktur izomerycznych w polibutadienie różni się od siebie w zależności od zastosowanej metody analitycznej. Wykorzystując metodę ATR-FT-IR z pasm odpowiadających drganiom wiązań chemicznych pochodzących od struktur izomerycznych butadienu (*trans*-1,4 (962 cm⁻¹), *cis*-1,4 (732 cm⁻¹), 1,2 (906 cm⁻¹)), można wyliczyć zawartość każdej struktury izomerycznej w pełnym jej zakresie udziału. W przypadku ¹H NMR wyznaczenie zawartości struktur *cis* oraz *trans* jest możliwe wyłącznie przy zawartości struktury 1,2 mniejszej niż ~35%. Powyżej tej wartości sygnały grup metinowych pochodzących od struktur *trans* (5,38 ppm) oraz *cis* (5,43 ppm) nakładają się na siebie i przesuwają w kierunku wyższej częstotliwości. Równocześnie zaobserwowano, że stosując metodę ¹H NMR oraz ATR-FT-IR zawartość struktur 1,2 butadienu, powyżej wartości ~35% może się różnić nawet o 10%, w zależności od metody analitycznej. Pomimo obserwowanych różnic, każda metoda analityczna dostarcza zbliżonych informacji odnośnie kierunku formowania się struktur izomerycznych w łańcuchu polimeru w zależności od stężenia modyfikatora polarnego. Dla wybranych polibutadienów

uzyskanych przy zastosowaniu jednego modyfikatora polarnego, dla których zaobserwowano znaczące różnice w zawartości struktury winylowej oraz w stosunku *cis/trans* zastosowano dodatkowo spektroskopię ^{13}C NMR. Stosując metodę Sato¹⁴ z uzyskanych widm ^{13}C NMR obliczono zawartość wszystkich trzech struktur izomerycznych butadienu oraz obliczono zawartość siedmiu diad struktur izomerycznych: C-V, V-C, T-V, V-T, C-(1,4), T-(1,4) oraz V-V (**Tabela 2**), gdzie C = *cis*-1,4-BD, T = *trans*-1,4-BD, V = 1,2-BD.

4.1 Wpływ zasadowych modyfikatorów polarnych (kompleks σ) na mikrostrukturę polibutadienu

Pierwszy etap badań obejmował określenie wpływu trzeciorzędowych amin, amino-eterów oraz eterów należących do grupy zasad Lewisa, jednakże różniących się od siebie budową chemiczną oraz ilością i rodzajem atomów elektrodonorowych (tlen, azot).

Jako zasadowe modyfikatory polarne, zastosowano dwie aminy alifatyczne: N,N,N',N'-tetrametylenoetylenodiamina (TMEDA), tris[2-(dimetyloamino)etylo]amina (Me₆TREN) oraz trzy aminy cykliczne: 1,3,5-trimetyloheksahydro-1,3,5-triazyna (TMT), 1,4-dimetylopiperazyna (DMPIP), 1,4,8,11-tetrametylo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradekan (Me₄CYCLAM); trzy amino-etry: bis[2-(N,N-dimetyloamino)etylo] eter (DMEAE), tetrahydrofurfurylo-N,N-dimetyloamina (THF-DEA), 2,2-dimorfolinodietyleter (DMDEE) oraz dwa etery: tetrahydrofurfurylo eter (ETE), 2,2-di(tetrahydrofurfurylo)propan (**Rysunek 15, Tabela 3**).



Rysunek 15 Schematyczne struktury kompleksów σ zasadowych modyfikatorów polarnych z żyjącym łańcuchem polibutadienu

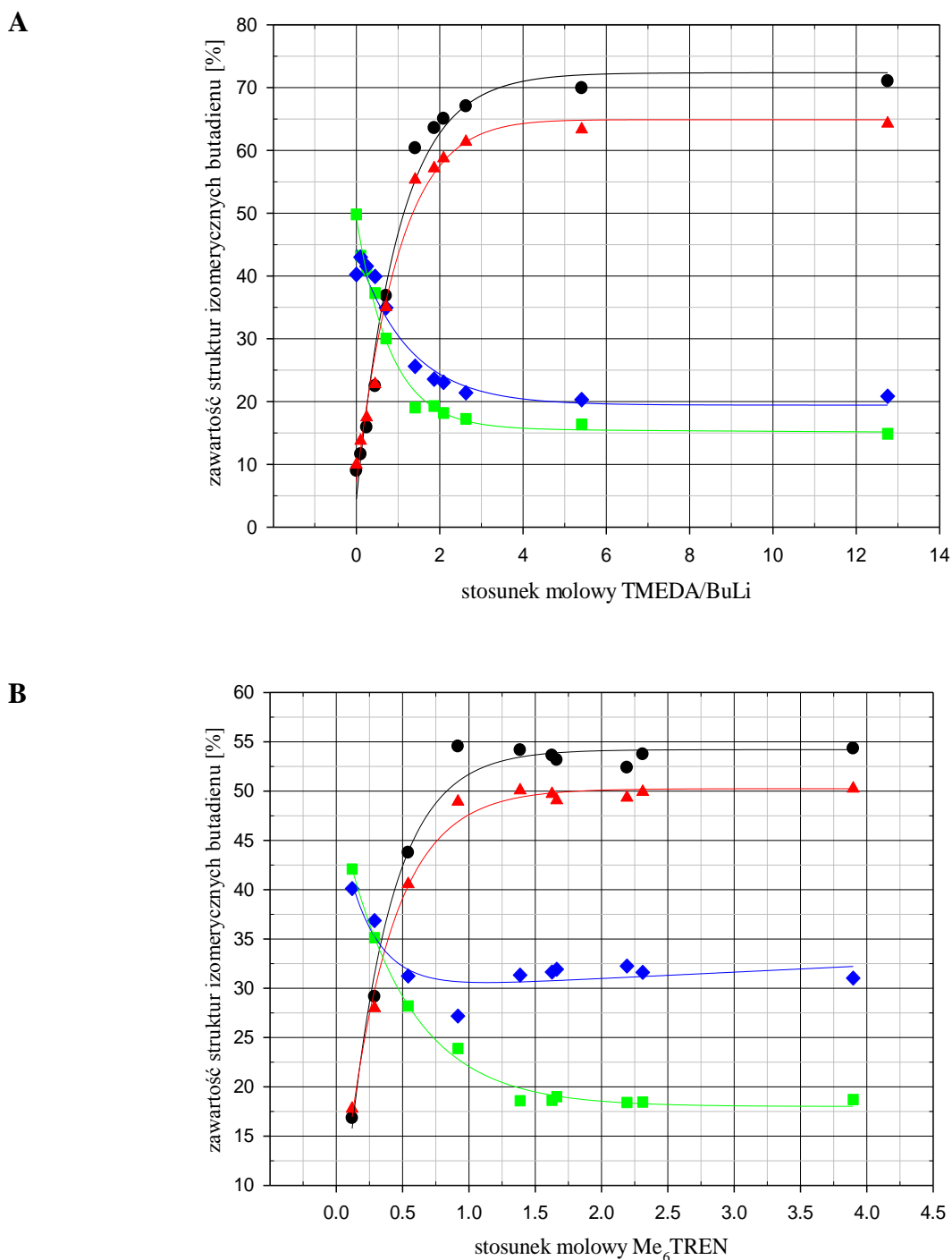
4.1.1 Wpływ trzeciorzędowych amin na udziały struktur izomerycznych w łańcuchu polibutadienowym

Jako pierwszy modyfikator polarny przetestowano N,N,N',N'-tetrametylenoetylenodiaminę (TMEDA) (**Rysunek 15**), która jest jednym z najpopularniejszych modyfikatorów polarnych opisanych w literaturze. Ponadto, TMEDA znalazła zastosowanie praktyczne, gdyż jest ona stosowana w przemysłowej produkcji kauczuków butadienowych (PBR) oraz styrenowo-butadienowych (SBR). Ze względu na znany wpływ TMEDA na mikrostrukturę polibutadienu, zdecydowano się na użycie tej aminy jako związku modelowego. TMEDA jest zaklasyfikowana, jako bidentny związek kompleksujący, który oddziałuje dwoma wolnymi parami elektrodonorowymi na kation litu (Li^+)^{55,67}. Dla porównania z TMEDA zastosowano Me₆TREN (**Rysunek 15**), rozgałęzioną trzeciorzędową aminę zawierającą w cząsteczce cztery atomy azotu. Me₆TREN jest bardzo popularnym związkiem kompleksującym kationy miedzi w kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej^{159,160}.

Dla wszystkich wyselekcjonowanych modyfikatorów polarnych zaobserwowano wzrost zawartości struktury izomerycznej 1,2-butadienu wraz ze wzrostem stężenia modyfikatora polarnego w mieszaninie reakcyjnej (MOD/BuLi). Jednocześnie, zaobserwowano spadek zawartości struktur izomerycznych 1,4-butadienu (*cis*, *trans*). Na podstawie ATR-FT-IR wyznaczono, że stosunek *cis/trans* nie jest stały i zależy od zawartości 1,2-butadienu oraz rodzaju zastosowanego modyfikatora polarnego. Dla TMEDA stosunek *cis/trans* zmniejszył się z 1,24, dla polimeryzacji bez modyfikatora polarnego, do 0,79 dla najwyższego stężenia TMEDA zastosowanego w badaniach (**Tabela A1**). Mniejszy stosunek *cis/trans* świadczy o tym, że addycja *trans*-1,4 jest bardziej preferowana niż addycja *cis*-1,4. Zastosowanie TMEDA, jako modyfikatora polarnego umożliwiło także otrzymanie polimerów o stosunkowo wąskim rozkładzie mas molowych ($M_w/M_n < 1,1$), co świadczy o braku reakcji ubocznych i reakcji terminacji łańcucha, nawet przy stosunkowo dużych stężeniach modyfikatora polarnego.

Wzrost stosunku molowego MOD/BuLi powoduje wzrost zawartości struktur izomerycznych 1,2-butadienu (winyłowych) do pewnego poziomu (*plateau*), dalszy wzrost stosunku molowego MOD/BuLi nie wpływa na zawartość struktur izomerycznych. Ten poziom dla TMEDA (**Rysunek 16 - A**) został osiągnięty dla stosunku molowego większego niż 5:1 i zawartości struktur winyłowych ~72% a dla Me₆TREN (**Rysunek 16 - B**) maksymalna zawartość struktur winyłowych wynosząca ~55% została osiągnięta przy stosunku molowym

równym 1:1. Wyniki te sugerują, że TMEDA silniej promuje addycję (1,2) niż Me₆TREN, jednakże większe stężenia TMEDA są potrzebne, gdyż przy stosunku 1:1 TMEDA umożliwiła otrzymanie polibutadienu o zawartości struktur 1,2-butadienu wynoszącej ~45%.



Rysunek 16 Zależność między zawartością struktur izomerycznych butadienu a stosunkiem molowym zasadowych modyfikatorów polarnych względem aktywnej części inicjatora (MOD/BuLi), gdzie A: TMEDA/BuLi, B: Me₆TREN/BuLi (● – winyl z ¹H NMR; ▲ – winyl, ■ – cis, ◆ – trans z ATR-FT-IR)

Porównując stosunek *cis/trans* (**Tabela A1, Tabela A2, Rysunek 16**) dla zawartości struktur winylowych wynoszącej ~50% (ATR-FT-IR) można stwierdzić, że zastosowanie Me₆TREN pozwoliło na otrzymanie polibutadienu z większą zawartością struktur *trans*-1,4 butadienu niż TMEDA. Stosunek *cis/trans* dla Me₆TREN i TMEDA wynosił odpowiednio 0,58 i 0,83.

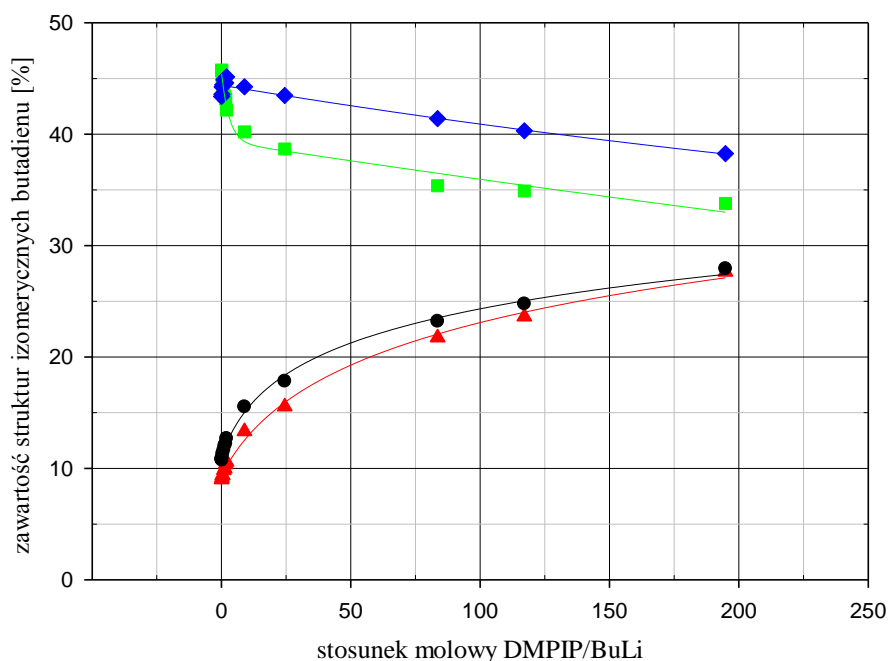
Należy zwrócić uwagę, że stosując Me₆TREN powyżej stosunku molowego 1:1 rozkład mas molowych poszerzył się z ~1,05 do ~1,24. Równocześnie, wraz ze wzrostem stosunku molowego powyżej wartości 1:1, zaobserwowano eksponentalny spadek konwersji reakcji. Taki fakt można tłumaczyć wysokim powinowactwem Me₆TREN do tworzenia kompleksów. Prawdopodobnie, w momencie gdy stosunek molowy 1:1 jest przekroczony, dochodzi do tworzenia się zawady sterycznej przez obecność nadmiarowych ilości modyfikatora polarnego lub do zwiększenia stopnia agregacji centrów aktywnych, tym samym dostęp monomeru do propagującego centrum jest utrudniony. Należy również wziąć pod uwagę możliwość zajścia reakcji ubocznych takich jak reakcje przeniesienia łańcucha czy reakcje cyklizacji końca łańcucha polibutadienu⁷. Zaobserwowano jednak, że przez cały czas trwania polimeryzacji utrzymywał się pomarańczowo-brązowy kolor roztworu, który świadczy o żyjącym charakterze końca łańcucha.

Równolegle wyznaczono wpływ cyklicznych trzeciorzędowych amin na zawartość struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym. Rozmiar pierścienia oraz ilość atomów azotu wzrastała wraz z następującym szeregiem: DMPiP, TMT, Me₄CYCLAM (**Rysunek 17**). Wpływ zastosowanych trzech cyklicznych trzeciorzędowych amin na zawartość struktur 1,2-butadienu można ująć regułą, że im większa zawartość atomów azotu w pierścieniu alifatycznym tym mniejsza ilość modyfikatora polarnego jest konieczna by uzyskać polibutadien o zbliżonej zawartości struktur winylowych (**Tabela A3, Tabela A4, Tabela A5**), tym samym, większa tendencja do przesuwania stanu równowagi Foussa i Winsteina w kierunku rozdzielonych par jonowych (**Rysunek 8**).

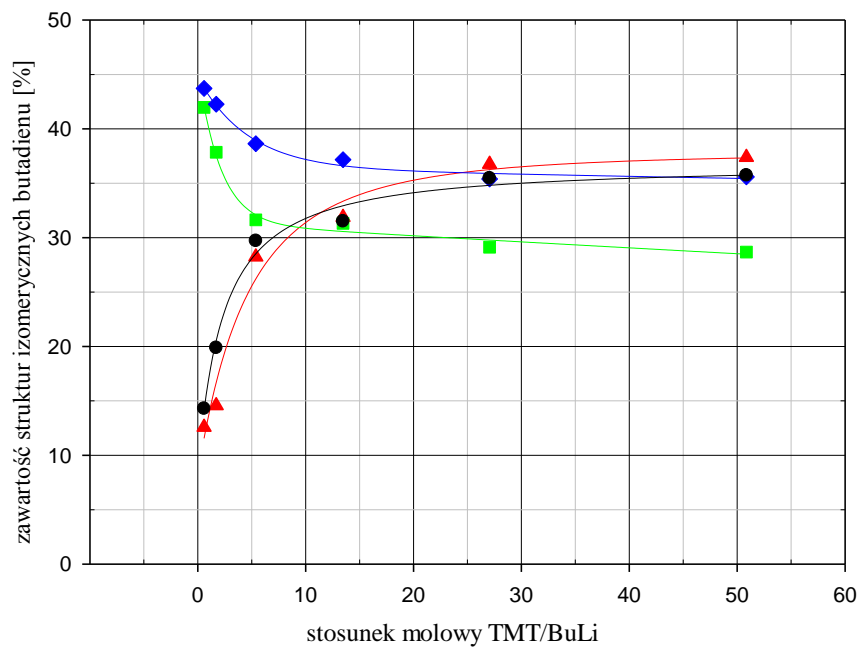
Dla porównania, zawartość struktur 1,2-butadienu wynosząca ~28% może być otrzymana dla każdej z zastosowanych cyklicznych amin, stosując następujące ilości modyfikatora polarnego: DMPiP/BuLi = 195/1, TMT/BuLi = 5,4/1 and Me₄CYCLAM/BuLi = 0,3/1. Najwyższa zawartość struktur winylowych dla omawianych cyklicznych amin wynosiła: DMPiP = 27,6% (195/1), TMT = 36% (27/1) oraz Me₄CYCLAM = 52% (1,7/1). Dla kontrastu z TMT oraz Me₄CYCLAM, charakterystyczne *plateau* nie zostało osiągnięte stosując DMPiP. Wraz ze wzrostem stosunku molowego DMPiP/BuLi zaobserwowano ciągły i powolny wpływ DMPiP

na zawartość struktur 1,2-butadienu, niemniej jednak aby otrzymać ~30% struktur winylowych należałoby zastosować stosunek DMPiP/BuLi znacznie większy niż 200:1, co sugeruje bardzo słabą interakcję z kationem litu i nieznaczny wpływ na równowagę jonową. Ponadto, zastosowanie wysokich stężeń TMT (>27/1) spowodowało poszerzenie rozkładu mas molowych do wartości $M_w/M_n = 1,27$. Podobnie jak w przypadku Me₆TREN, stosując Me₄CYCLAM powyżej stosunku 0,35/1 dochodzi do znaczącego poszerzenia rozkładu mas molowych oraz spadku konwersji reakcji. Niemniej jednak, w przypadku zastosowania Me₄CYCLAM prawdopodobnie dochodzi to reakcji modyfikatora polarnego z żyjącym końcem łańcucha, ponieważ pomarańczowy kolor kompleksu Me₄CYCLAM z centrum aktywnym stopniowo tracił na intensywności wraz z postępem reakcji. Na podstawie literatury^{126,161} ustalono, że niektóre związki organiczne, w tym również wybrane aminy trzeciorzędowe, mogą ulegać reakcji metalacji z następującą reakcją deprotonacji, w wyniku, czego powstaje między innymi nienasycona amina trzeciorzędowa.

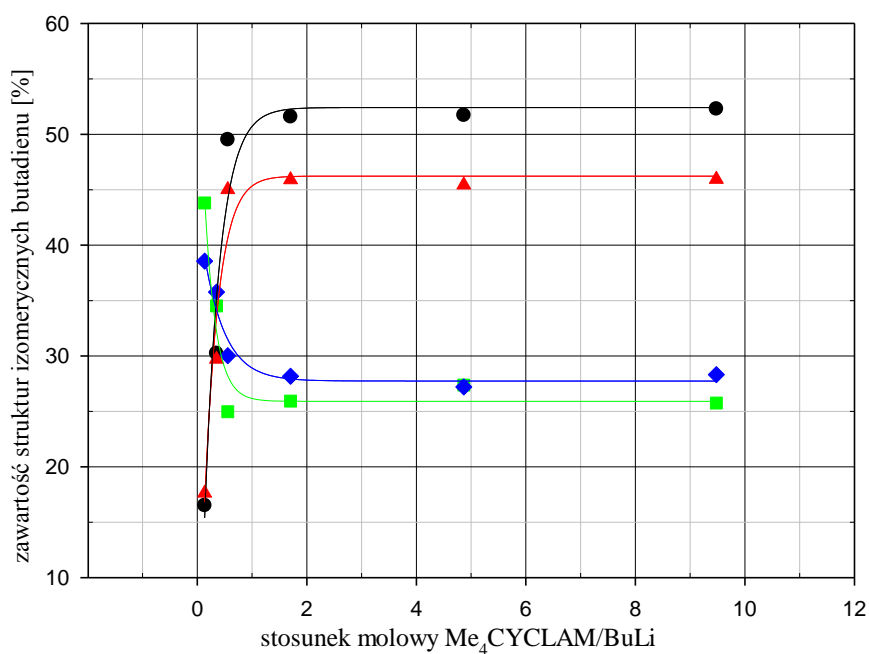
A



B



C



Rysunek 17 Zależność między zawartością struktur izomerycznych butadienu a stosunkiem molowym zasadowych modyfikatorów polarnych względem aktywnej części inicjatora (MOD/BuLi), gdzie A: DMPiP/BuLi, B: TMT/BuLi, C: Me₄CYCLAM/BuLi (● – winył z ¹H NMR; ▲ – winył, ■ – cis, ◆ – trans z ATR-FT-IR)

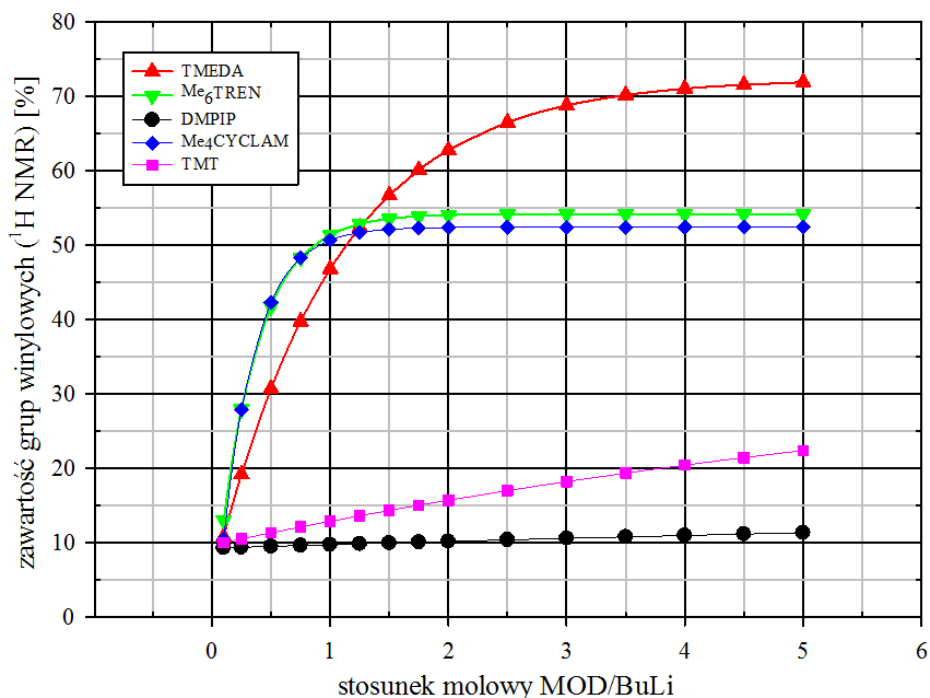
Na podstawie analizy ATR-FT-IR stwierdzono, że stosunek *cis/trans* malał ze wzrostem stężenia cyklicznej aminy, w porównaniu z próbką referencyjną otrzymaną bez użycia modyfikatora polarnego (MOD/BuLi = 0, *cis/trans* = 1,24). Dla najwyższych zastosowanych wartości MOD/BuLi stosunek *cis/trans* dla omawianych cyklicznych trzeciorzędowych amin wynosił odpowiednio: DMPiP = 0,88, TMT = 0,82 i dla Me₄CYCLAM = 0,92.

Na podstawie danych przedstawionych w **tabelach A1 – A5** można z całą pewnością stwierdzić, że rodzaj modyfikatora polarnego oraz jego stężenie znacząco wpływa na zawartość struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym. Ze względu na bardzo wyraźny wpływ modyfikatorów polarnych na zawartość struktur winylowych ich udział w łańcuchu polimerowym został wykreślony w zależności od stężenia modyfikatora polarnego (MOD/BuLi), a następnie zależność ta została opisana równaniem matematycznym:

$$f = a - \frac{b}{(1+c \cdot x)^d} \quad (24)$$

gdzie, *f* odpowiada procentowej zawartości grup winylowych uzyskanej za pomocą analizy ¹H NMR, *x* to stężenie MOD/BuLi wybranego modyfikatora polarnego, wyrażenia *a*, *b*, *c*, *d* to stałe równania podane na **rysunku 18**.

Wpływ zmiennego stężenia przebadanych amin na zawartość grup winylowych opisano równaniami matematycznymi, z satysfakcjonującymi współczynnikami korelacji, przy czym zależność obowiązuje do stężenia modyfikatora wynoszącego MOD/BuLi = 5. Uzyskane równania umożliwiają bardzo precyzyjne i dokładnie wyliczenie zawartości grup winylowych przy hipotetycznym stężeniu MOD/BuLi. Na sporządzonym wykresie zbiorczym (**Rysunek 18**) można zauważyć, że największy wpływ na zawartość struktur 1,2-butadienu uzyskano stosując TMEDA, następnie umiarkowany i bardzo zbliżony wpływ stosując Me₆TREN oraz Me₄CYCLAM, a następnie najslabszy stosując TMT. W porównaniu z innymi trzeciorzędowymi aminami, nie zaobserwowano znaczącego wpływu DMPiP na zawartość grup winylowych w obliczonym zakresie stosunku molowego modyfikatora względem inicjatora. Niemniej jednak zastosowanie aminowych modyfikatorów polarnych umożliwiło sterowanie ilością struktur *cis* oraz *trans* 1,4-butadienu w pewnym wąskim zakresie. Największą zawartość struktur *trans* 1,4-butadienu uzyskano stosując kolejno: Me₆TREN > TMT = DMPiP > TMEDA > Me₄CYCLAM.



		a	b	c	d	R ²
▲	TMEDA	0,7237	0,6791	8,22E-05	8,41E-05	0,983
▼	Me ₆ TREN	0,5421	0,5571	2,00E-04	6,10E-05	0,985
●	DMPiP	688,74	688,64	0,0684	10315,43	0,996
■	TMT	0,3781	0,2962	0,0874	4,10E-01	0,980
◆	Me ₄ CYCLAM	0,5241	0,5979	7,19E-05	2,02E-05	0,951

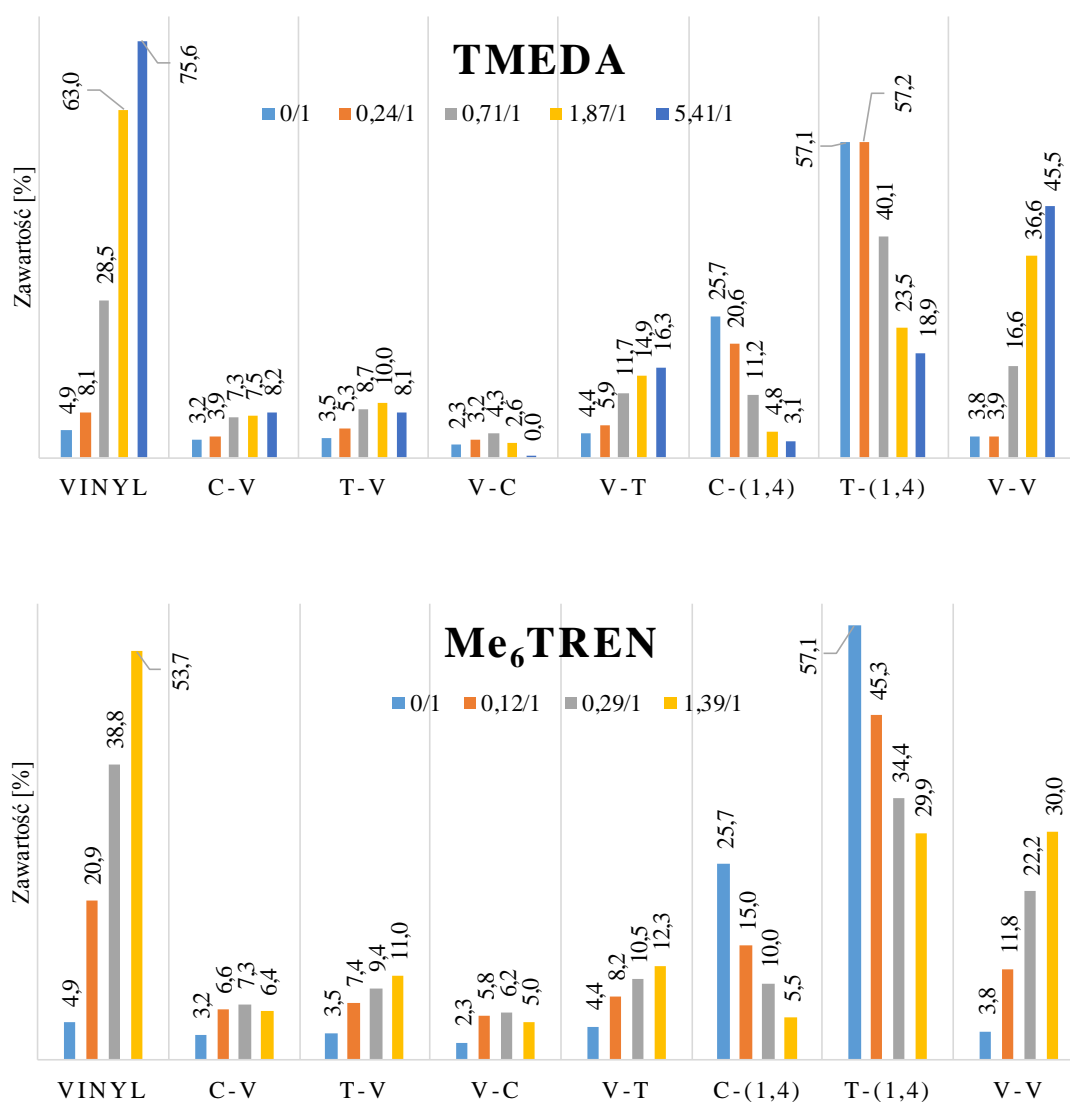
Rysunek 18 Modelowa zależność wpływu zmiennego stężenia MOD/BuLi na zawartość grup winylowych w polibutadienie (● – DMPiP; ▲ – TMEDA, ▼ – Me₆TREN, ◆ – Me₄CYCLAM, ■ – TMT), wyznaczona na podstawie funkcji: $f = a - b / (1 + c \cdot x)^{1/d}$, gdzie f odpowiada zawartości grup winylowych

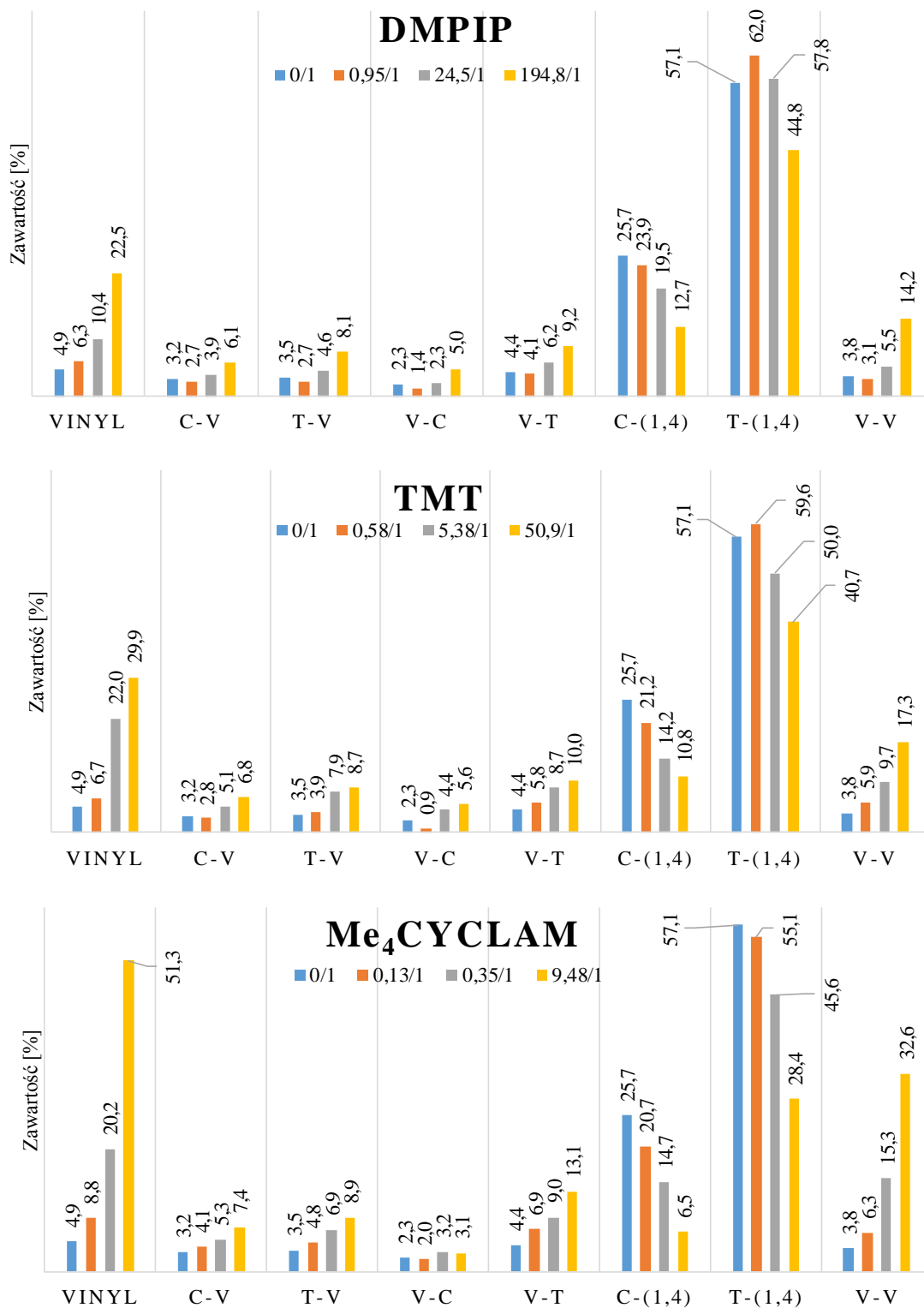
4.1.2 Wpływ trzeciorzędowych amin na rozkład diad w łańcuchu polibutadienowym

W związku z tym, że zmienne stężenie aminowych modyfikatorów polarnych znacząco wpłynęło na zawartość struktur 1,2-butadienu oraz zauważalnie na zawartość struktur *trans*-1,4 oraz *cis*-1,4 butadienu, przeprowadzono bardziej wnikliwą analizę stosując technikę ^{13}C NMR i metodę Sato¹⁴. Na podstawie opracowanej przez niego metody można wyznaczyć rozmieszczenie struktur izomerycznych butadienu na poziomie diad, wykorzystując sygnały węgla metinowych i metylenowych w zakresie przesunięć 25-44 ppm (**Rysunek 6**). Obliczono zawartość siedmiu diad struktur izomerycznych butadienu: C-V, T-V, V-C, V-T, C-(1,4), T-(1,4), V-V (**Tabela 2**), i przedstawiono je za pomocą wykresów słupkowych, mając na uwadze jednocześnie stężenie modyfikatora polarnego (MOD/BuLi) oraz zawartość struktur winylowych (**Rysunek 19**).

Wraz ze wzrostem stężenia modyfikatora polarnego oraz wzrostem zawartości grup winylowych w łańcuchu polibutadienu zaobserwowano znaczący wzrost udziału diady V-V oraz spadek dla diad C-(1,4) oraz T-(1,4) (**Rozdział 2.3.4**). Wraz ze wzrostem zawartości struktur winylowych rośnie prawdopodobieństwo zajścia addycji (1,2) do struktury (1,2) na końcu rosnącego łańcucha, dlatego też zaobserwowano znaczący wzrost zawartości diad typu V-V. Równocześnie maleje prawdopodobieństwo zajścia addycji (1,4) do struktury (1,4) prowadzących do konfiguracji *cis* lub *trans*, dlatego też zaobserwowano spadek zawartości diad C-(1,4) oraz T-(1,4). Niemniej jednak zaobserwowano, że dla bardzo niskich stężeń modyfikatora polarnego (TMEDA/BuLi = 0,24, DMPIP/BuLi = 0,95, TMT/BuLi = 0,58) zawartość diad typu T-(1,4) początkowo nieznacznie rośnie, a przy wyższych stężeniach modyfikatora polarnego maleje. Zaobserwowano również, że dla niskich stężeń modyfikatora polarnego zawartość diad typu V-V nieznacznie maleje (DMPIP/BuLi = 0,95) lub utrzymuje się na stałym poziomie (TMEDA/BuLi = 0,24) pomimo wzrostu zawartości struktur winylowych w łańcuchu polimerowym. Zawartość diad typu V-C oraz V-T w otrzymanych polibutadienach jednoznacznie wskazuje, że konfiguracja *trans*-1,4 butadienu po strukturze 1,2 butadienu jest bardziej preferowana niż konfiguracja *cis*-1,4. Potwierdza to fakt, że udział diad T-(1,4) jest większy niż udział diad C-(1,4). Jest to spowodowane faktem, że struktura *trans*-1,4 butadienu jest bardziej stabilna termodynamicznie niż struktura *cis*-1,4 butadienu, dlatego też jej udział jest większy, a zastosowany modyfikator polarny umożliwia wystąpienie zjawiska izomeryzacji (**Rysunek 12**). Co ciekawe, modyfikatory polarne, dla których zaobserwowano w pierwszym etapie badań spadek stosunku *cis/trans* (ATR-FT-IR) wykazują większą zawartość wszystkich diad z udziałem struktury *trans*-1,4 butadienu (np. Me₆TREN).

Najbardziej zróżnicowany udział zaobserwowano dla diady typu V-C. W sytuacji, gdy zaobserwowano bardzo duży udział struktur winylowych (TMEDA/BuLi = 5,41) nie zarejestrowano na widnie ^{13}C NMR sygnałów odpowiadających sygnałom diady V-C. Z drugiej strony, w momencie zastosowania najwyższych stężeń modyfikatorów polarnych takich jak Me_6TREN , DMPiP oraz TMT i uzyskaniu wysokich zawartości struktur winylowych, uzyskano aż ~5% zawartości diady V-C. Addycja (1,2) do istniejącej jednostki *cis* lub *trans*-1,4, prowadząca do diady typu V-C lub V-T, zależy również od ilości i rodzaju modyfikatora polarnego. Zawartość diady C-V oraz T-V w łańcuchu polimerowym przy rosnącym stężeniu aminowych modyfikatorów polarnych głównie rośnie, w porównaniu z polimeryzacją przeprowadzoną bez dodatku modyfikatora polarnego.



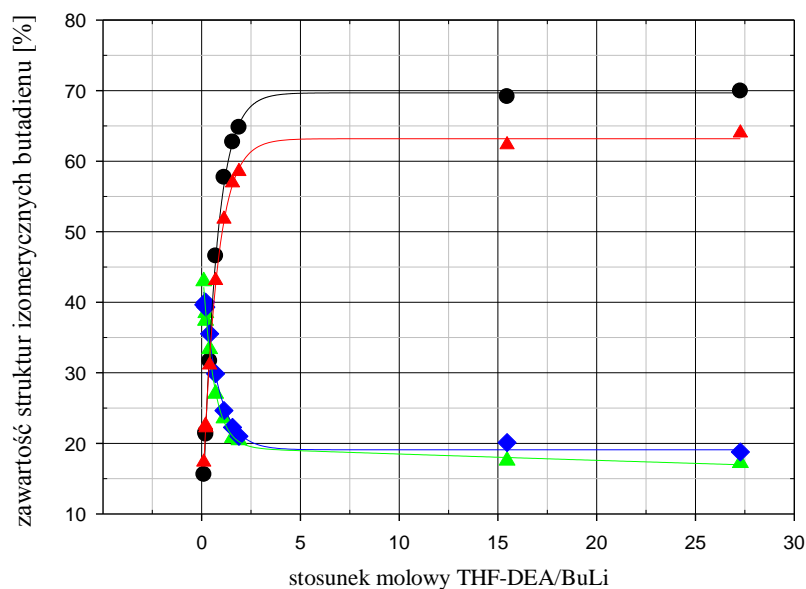


Rysunek 19 Rozkład diad struktur izomerycznych butadienu oraz zawartości grup winylowych w polibutadienie w zależności od rodzaju i stężenia zasadowych modyfikatorów polarnych grupy trzeciorzędowych amin

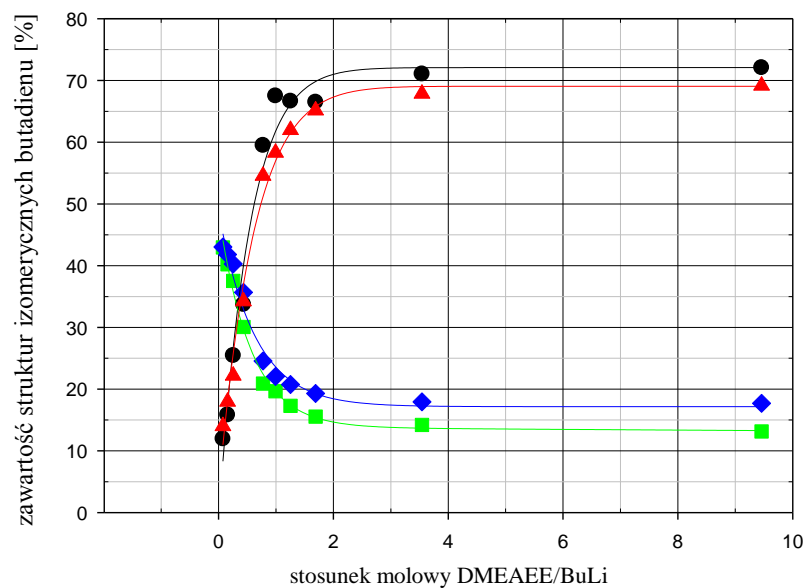
4.1.3 Wpływ trzeciorzędowych amino-eterów i eterów na udziały struktur izomerycznych w łańcuchu polibutadienowym

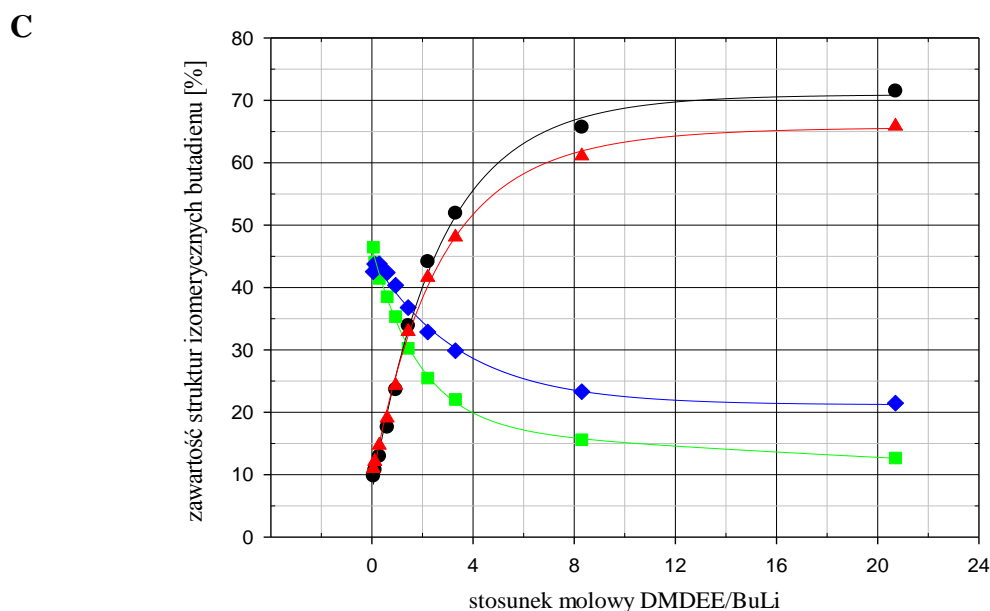
Poza przebadanymi zasadowymi modyfikatorami polarnymi z grupy amin trzeciorzędowych, przebadano także trzeciorzędowe amino-etry (DMEAEE THF-DEA, DMDEE) oraz etery (DTP, ETE) (**Rysunek 15, Tabela 3**). Wszystkie z wytypowanych amino-eterów oraz eterów bardzo silnie promowały addycję (1,2), znacznie silniej niż przebadane w pierwszej kolejności aminowe modyfikatory polarne.

A



B

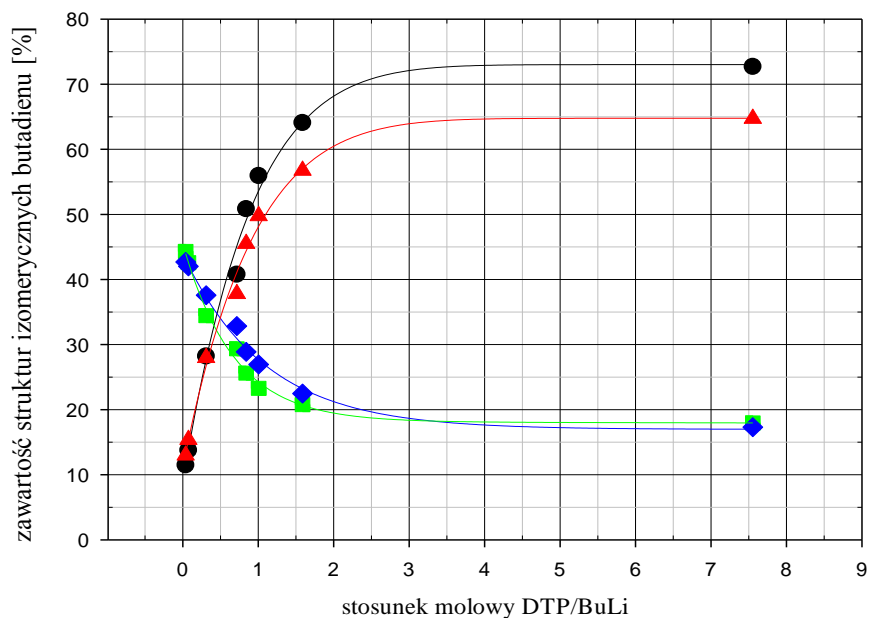




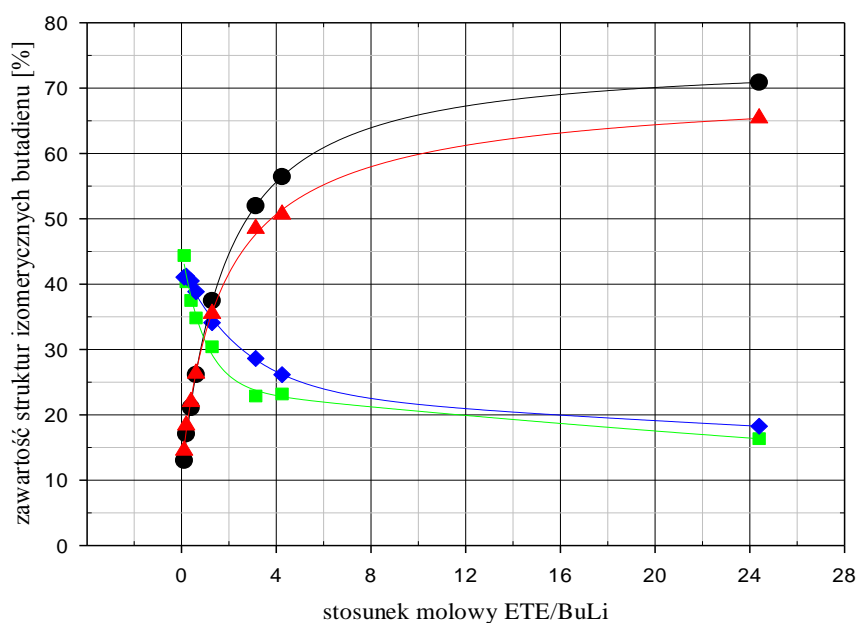
Rysunek 20 Zależność między zawartością struktur izomerycznych butadienu a stosunkiem molowym zasadowych modyfikatorów polarnych względem aktywnej części inicjatora (MOD/BuLi), gdzie A: THF-DEA/BuLi, B: DMEAEE/BuLi, C: DMDEE/BuLi (● – winył z ^1H NMR; ▲ – winył, ■ – *cis*, ◆ – *trans* z ATR-FT-IR)

Na podstawie analiz ^1H NMR (**Rysunek 20**), zastosowanie THF-DEA (**Tabela A6**), DMEAEE (**Tabela A7**) oraz DMDEE (**Tabela A8**) umożliwiło uzyskanie polibutadienu z łączną zawartością struktur winylowych na poziomie $\sim 70\%$. Zbliżone wartości uzyskano przy zastosowaniu TMEDA (**Tabela A1**, **Rysunek 16**), która jako jedyna ze wszystkich przebadanych amin trzeciorzędowych wykazała tak znaczący wpływ na zawartość struktur 1,2 butadienu w łańcuchu polimerowym. Charakterystyczne *plateau* dla THF-DEA, DMEAEE oraz DMDEE zostało osiągnięte przy stosunku modyfikatora polarnego względem inicjatora wynoszącego w przybliżeniu: 4/1 dla THF-DEA/BuLi, 2,5/1 dla DMEAEE/BuLi oraz 12/1 dla DMDEE/BuLi (**Rysunek 20**). Zastosowanie THF-DEA oraz DMEAEE pozwoliło na otrzymanie polibutadienu z satysfakcjonująco wysoką konwersją oraz wąskim rozkładem mas molowych ($M_w/M_n < 1,1$) w pełnym zakresie stężeń modyfikatorów polarnych. W przeciwieństwie do THF-DEA oraz DMEAEE dla DMDEE przy stosunku molowym względem inicjatora powyżej 1,5/1, zaobserwowano spadek konwersji reakcji, co jednakże nie wpłynęło na poszerzenie rozkładu mas molowych.

A



B



Rysunek 21 Zależność między zawartością struktur izomerycznych butadienu a stosunkiem molowym zasadowych modyfikatorów polarnych względem aktywnej części inicjatora (MOD/BuLi), gdzie A: DTP/BuLi, B: ETE/BuLi (● – winył z ^1H NMR; ▲ – winył, ■ – *cis*, ◆ – *trans* z ATR-FT-IR)

Podobnie jak w przypadku aminowych modyfikatorów polarnych, na podstawie analizy ATR-FT-IR zaobserwowano, że zawartość struktur izomerycznych *cis* oraz *trans*-1,4-butadienu w łańcuchu polimerowym maleje wraz ze wzrostem stężenia modyfikatora polarnego i jest to cechą charakterystyczną danego modyfikatora polarnego. Dla porównania, przy ~70% zawartości struktur winylowych największy stosunek *cis/trans* uzyskano dla THF-DEA = 0,92,

następnie dla DMEAEE = 0,74 i najniższy dla DMDEE = 0,59. Uzyskanie takich informacji ponownie potwierdziło, że poprzez odpowiedni dobór zasadowego modyfikatora polarnego można w pewnym wąskim zakresie regulować zawartość struktury *cis* oraz *trans* 1,4-butadienu.

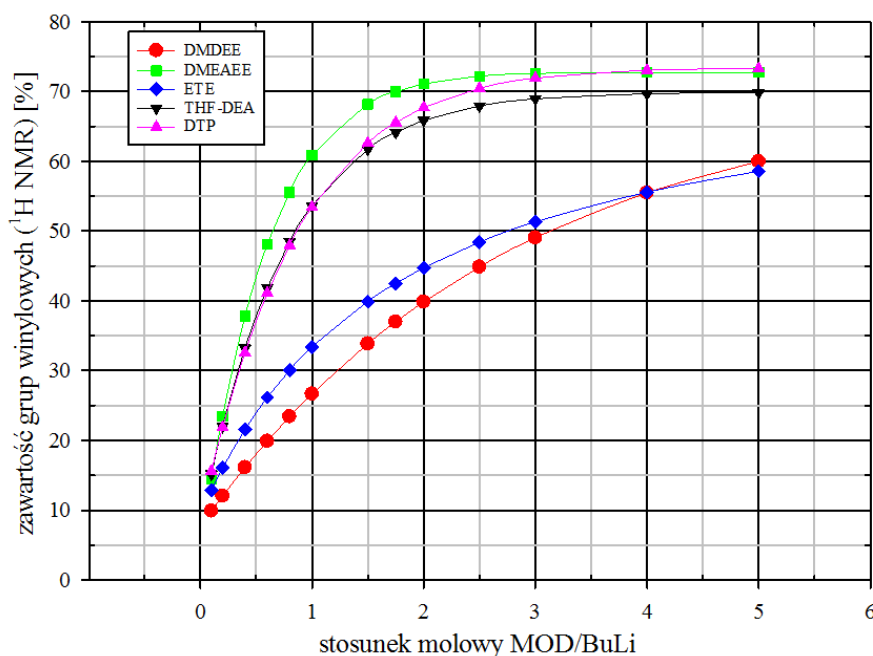
Jako ostatecznie związki z grupy zasad Lewisa przebadano dwa etery: DTP oraz ETE (**Rysunek 15, Tabela 3**). Halasa oraz Hsu⁶⁸ stwierdzili, że ETE bardzo silnie promuje formowanie struktur winylowych podczas polimeryzacji anionowej 1,3-butadienu lub 2-metylo-1,3-butadienu (izoprenu) oraz znacząco przyspiesza szybkość polimeryzacji. Wyniki uzyskane z badań nad wpływem zmiennego stężenia DTP oraz ETE na mikrostrukturę polibutadienu (**Rysunek 21, Tabela A9, Tabela A10**), potwierdzają wcześniej opublikowane informacje⁶⁸. Zarówno DTP jak i ETE umożliwiły uzyskanie polibutadienu z ~70% zawartością struktur winylowych oraz wąskim rozkładem mas molowych ($M_w/M_n < 1,1$) przy wysokim stopniu konwersji monomeru. Jednakże, DTP w porównaniu z ETE znacznie silniej promowało addycję (1,2), gdyż ta sama zawartość struktur winylowych była uzyskana przy znacznie mniejszej ilości DTP niż ETE. Polibutadien o ~55% zawartości struktur winylowych uzyskano stosując DTE/BuLi = 1 oraz ETE/BuLi = 4,2, co sugeruje znacznie silniejszą interakcję DTP z centrum aktywnym niż ETE.

Pomimo zupełnie różnej interakcji DTP i ETE z centrum aktywnym, obydwa modyfikatory polarne w bardzo zbliżony sposób wpłynęły na zawartość struktur *cis* oraz *trans* 1,4-butadienu. Uzyskane wyniki stosunku *cis/trans* są bardzo zbliżone do modyfikatora amino-eterowego THF-DEA. Stosunek *cis/trans* dla DTP, ETE oraz THF-DEA, w zależności od stężenia modyfikatora polarnego, wahał się w zakresie od ~1,1 do ~0,9. Cechą wspólną DTP, ETE oraz THF-DEA jest obecność cyklicznego pierścienia tetrahydrofuranu, który może mieć kluczową rolę w formowaniu się kompleksu typu σ z centrum aktywnym, i tym samym może wpływać na formowanie się struktur *cis* oraz *trans* 1,4-butadienu. Potwierdza to wcześniej omawiane w **rozdziale 2.4.1** wyniki uzyskane przez Hsu^{115,116}, Halasę, Wetli¹¹⁷ oraz Zanziga¹¹⁸, którzy zbadali wpływ pochodnych 2-(alkoksymetylo)-tetrahydrofuranu na zawartość struktur izomerycznych poliizoprenu.

Analogicznie jak w przypadku zasadowych modyfikatorów polarnych zależność wpływu zmiennego stężenia przebadanych amino-eterów oraz eterów na zawartość struktur winylowych została opisana równaniem matematycznym:

$$f = a - \frac{b}{(1+c \cdot x)^{\frac{1}{d}}} \quad (25)$$

gdzie, f odpowiada procentowej zawartości grup winylowych uzyskanych za pomocą analizy ^1H NMR, x to stężenie MOD/BuLi wybranego modyfikatora polarnego, wyrażenia a , b , c , d to stałe równania podane na **rysunku 22**.



		a	b	c	d	R ²
▲	DTP	0,7337	0,6476	$-6,21 \cdot 10^{-2}$	$-5,45 \cdot 10^{-2}$	0,995
▼	THF-DEA	0,6987	0,6244	$-3,67 \cdot 10^{-2}$	$-2,78 \cdot 10^{-2}$	0,998
●	DMDEE	0,7082	0,6314	$7,50 \cdot 10^{-3}$	$2,09 \cdot 10^{-2}$	0,996
■	DMEAE	0,7274	0,6895	$-1,06 \cdot 10^{-1}$	$-6,36 \cdot 10^{-2}$	0,975
◆	ETE	0,7463	0,6531	$5,24 \cdot 10^{-1}$	$9,17 \cdot 10^{-1}$	0,999

Rysunek 22 Modelowa zależność wpływu zmiennego stężenia MOD/BuLi na zawartość grup winylowych w polibutadienie (● – DMDEE; ▲ – DTP, ▼ – THF-DEA, ◆ – ETE, ■ – DMEAE), wyznaczona na podstawie funkcji: $f = a - b / (1 + c \cdot x)^{1/d}$, gdzie f odpowiada zawartości grup winylowych

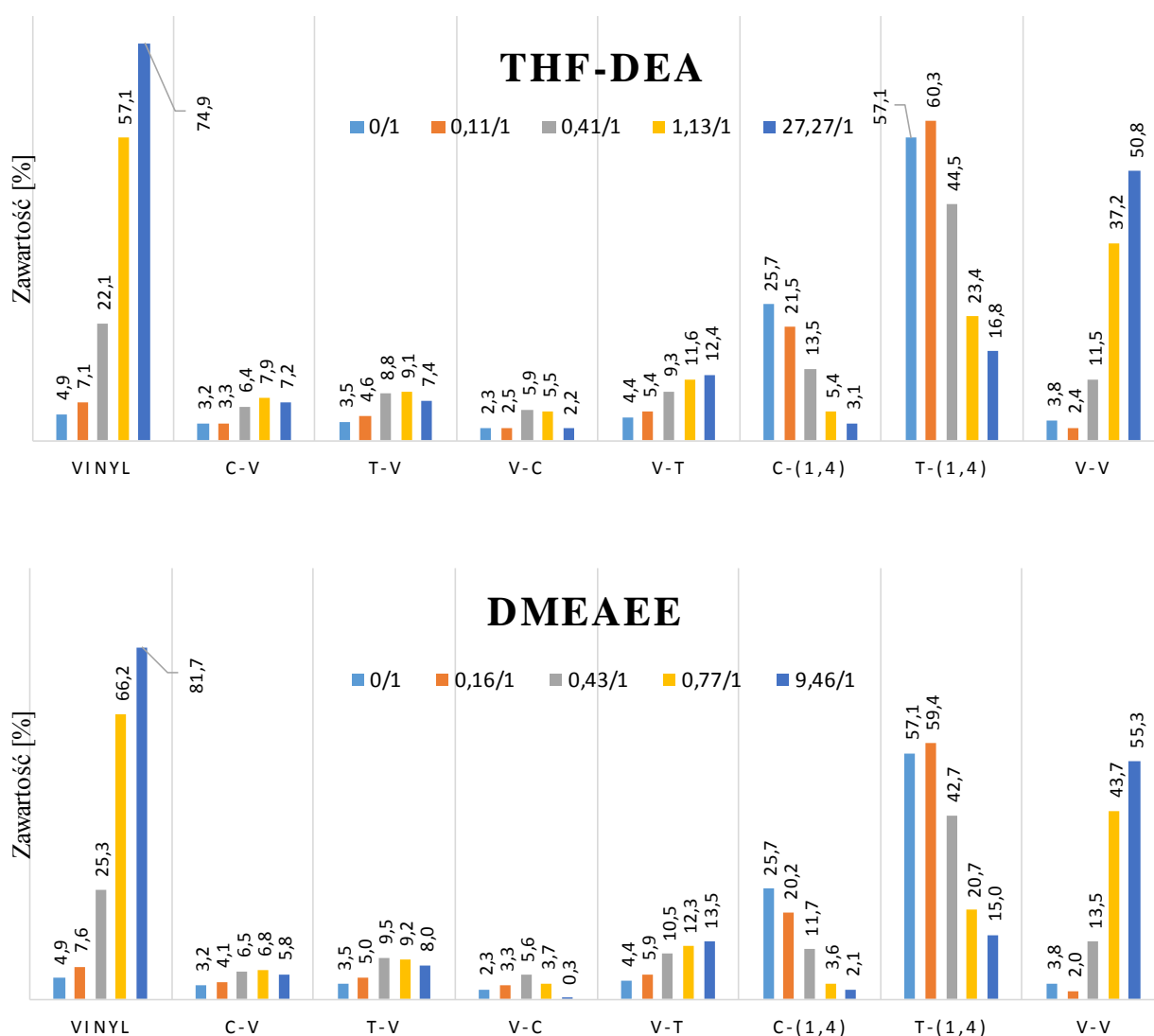
Na podstawie wykreślonych zależności (**Rysunek 22**), można jednoznacznie wskazać, że najsilniejszy wpływ na zawartość struktur winylowych spośród przebadanych amino-eterów i eterów wykazały DMEAEE > DTP > THF-DEA. Słabszy wpływ na formowanie się struktur 1,2 zaobserwowano dla ETE oraz DMDEE, przy czym w zakresie MOD/BuLi od 0,1 do 4 ETE wykazało nieznacznie silniejszy wpływ niż DMDEE, a powyżej stosunku MOD/BuLi > 4, wpływ jest odwrotny.

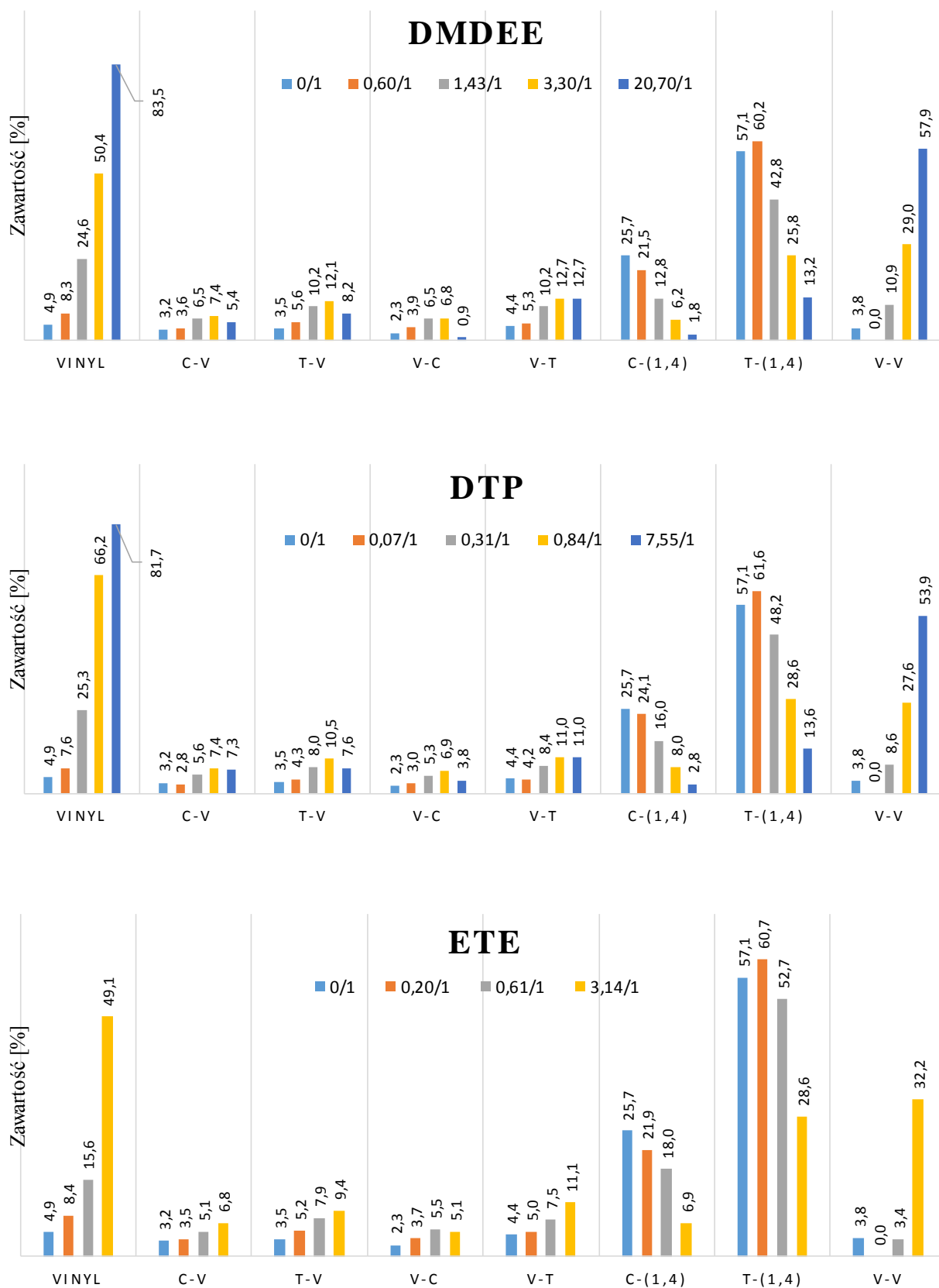
4.1.4 Wpływ trzeciorzędowych amino-eterów oraz eterów na rozkład diad w łańcuchu polibutadienowym

Podobnie jak w przypadku wybranych aminowych modyfikatorów polarnych (TMEDA, DMPIP, TMT) (**Rysunek 19**) zaobserwowano, że dla wszystkich amino-eterów oraz eterów najniższe zastosowane stężenia modyfikatorów polarnych prowadzą do zwiększenia zawartości diad T-(1,4) w porównaniu z polimeryzacją przeprowadzoną bez dodatku modyfikatora polarnego (THF-DEA/BuLi = 0,11, DMEAEE/BuLi = 0,16, DMDEE/BuLi = 0,6, DTP/BuLi = 0,07, ETE/BuLi = 0,2) (**Rysunek 23**). Dla tych samych stężeń modyfikatorów polarnych, pomimo zaobserwowanego wzrostu struktur winylowych, zaobserwowano spadek (THF-DEA, DMEAEE) lub kompletny brak diady typu V-V (DMDEE, DTP, ETE) w porównaniu z polimeryzacją przeprowadzoną bez dodatku modyfikatora polarnego. W przypadku zastosowania niskich stężeń THF-DEA oraz DMEAEE obecność diad V-V może świadczyć o tym, że tego rodzaju modyfikatory polarne silniej niż inne modyfikatory promują addycję (1,2) do struktury (1,2) na końcu łańcucha. Takie przypuszczenie można potwierdzić faktem, że w próbkach o takiej samej zawartości struktur winylowych (~66%) uzyskanych przy zastosowaniu DMEAEE oraz DTP zawartość diad V-V znacząco się różni. Dla DMEAEE/BuLi = 0,77 i dla DTP/BuLi = 0,84 zawartość diad typu V-V wynosiła odpowiednio 43,7% oraz 27,6%. Dla wyższych stężeń modyfikatorów polarnych, tak jak w przypadku aminowych modyfikatorów polarnych, zawartość diad C-(1,4) oraz T-(1,4) malała zaś zawartość diad V-V rosła.

Próbki polibutadienu, dla których obliczona na podstawie ^{13}C NMR zawartość struktur winylowych wynosiła >80% (DMEAEE, DMDEE, DTP), charakteryzowały się bardzo zbliżoną zawartością wszystkich wyznaczonych diad, za wyjątkiem DTP, gdzie zaobserwowano ~2-3% różnice w zawartości wybranych diad (C-V, V-C, V-T, V-V) (**Rysunek 23**).

Stosując modyfikatory polarne z grupy amino-eterów i eterów zaobserwowano również, że zawartość diad C-V, T-V, V-C oraz V-T nieznacznie różni się od siebie, w zależności od rodzaju modyfikatora polarnego oraz jego stężenia (**Rysunek 23**). Dla przykładu, wzrost stężenia ETE w kolejnych próbkach, stopniowo podnosi zawartość diad typu C-V, T-V, V-C oraz V-T. Stopniowy wzrost stężenia innych modyfikatorów polarnych, również podnosił zawartość diad typu C-V, T-V i V-C do pewnej charakterystycznej i indywidualnej wartości dla każdego modyfikatora polarnego, a powyżej tej wartości zawartość tych diad malała. Niemniej jednak, dla diady V-T zaobserwowano jedynie tendencję rosnącą, niezależnie od zastosowanego modyfikatora polarnego i jego stężenia.

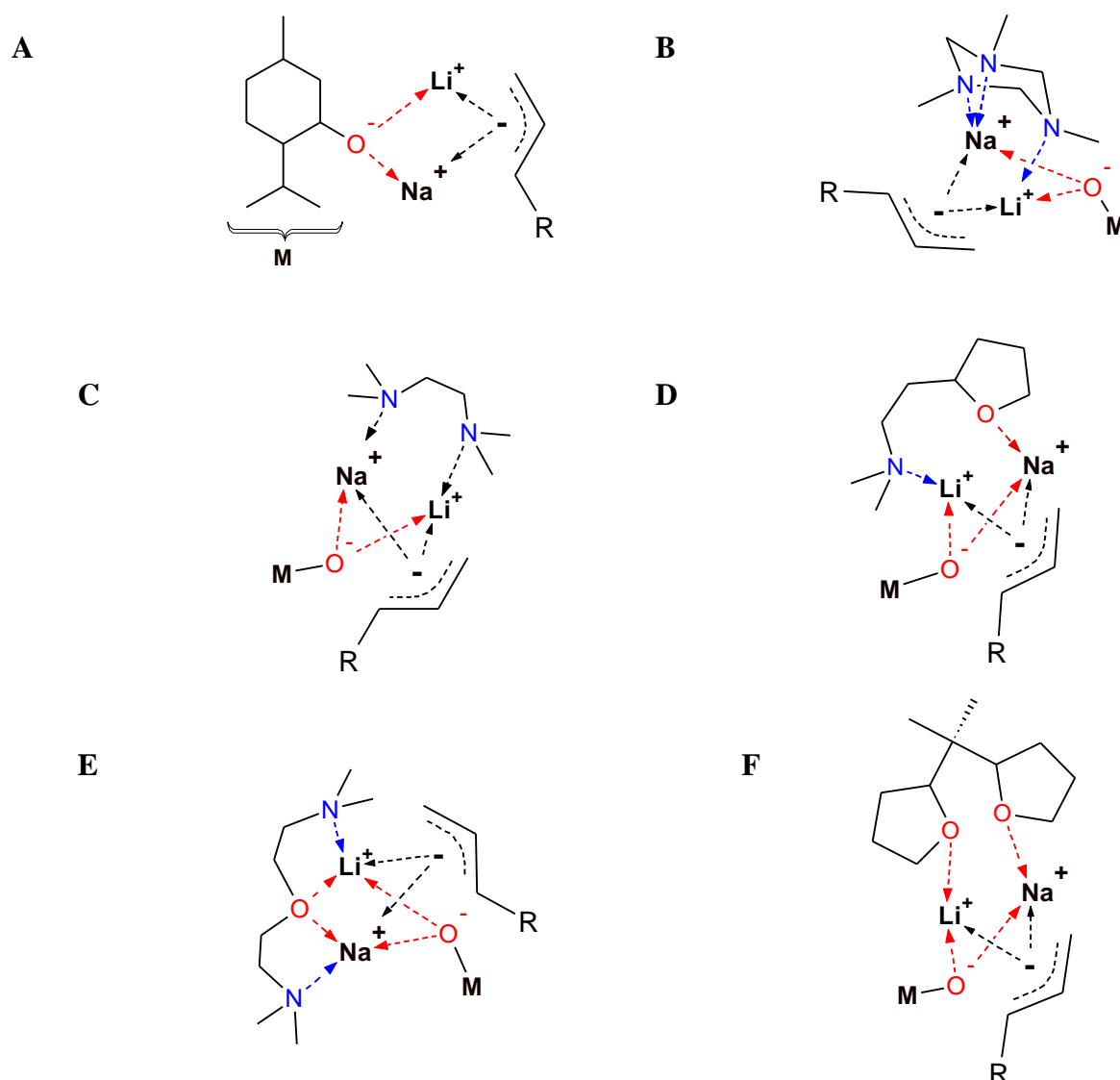




Rysunek 23 Rozkład diad struktur izomerycznych butadienu oraz zawartości grup winylowych w polibutadienie w zależności od rodzaju i stężenia zasadowych modyfikatorów polarnych grupy eterów i amino-eterów

4.2 Wpływ kwasu Lewisa (kompleks μ) oraz mieszanych modyfikatorów polarnych (kompleks $\sigma+\mu$) na mikrostrukturę polibutadienu

W drugim etapie pracy zbadano wpływ mentolanu sodu (SMT) (**Rysunek 24**), jako kwasu Lewisa, tworzącego kompleks typu μ z centrum aktywnym, oraz mieszanin wybranych zasad Lewisa i kwasu Lewisa (**Rysunek 24**), tworzących mieszany kompleks $\sigma+\mu$ z centrum aktywnym, na zawartość i rozmieszczenie struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym.



Rysunek 24 Schematyczna struktura kompleksu μ kwasu Lewisa (A: SMT) oraz kompleksów $\sigma+\mu$ mieszanych modyfikatorów polarnych z żyjącym łańcuchem polibutadienu, gdzie B: [SMT/TMEDA], C: [SMT/TMT], D: [SMT/DMEAEE], E: [SMT/THF-DEA], F: [SMT/DTP]

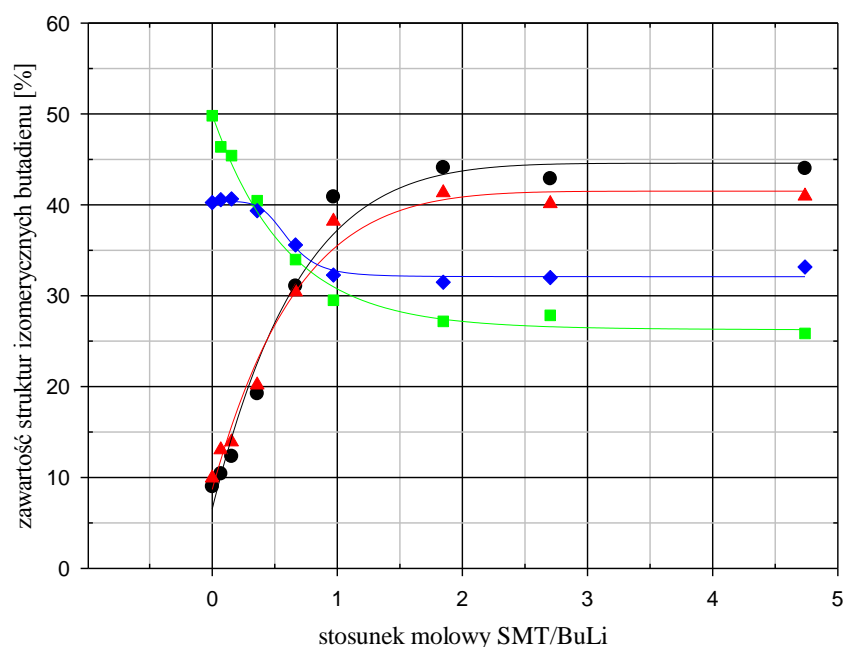
W pracy wykorzystano tylko jeden rodzaj kwasu Lewisa – mentolan sodu, ponieważ Halasa i Hsu⁶⁸ wykazali, że wpływ budowy alkoholanów otrzymanych z 2-etyloheksanolu (SEH), 2,4-dimetylopentanolu (SDMP), 2-izopropyl-5-metylo-cykloheksanolu (SMT), *p*-nonylofenolu (SNP), *p*-dodecylofenolu (SDDP) oraz *tert*-pentanolu na udział poszczególnych struktur izomerycznych w polibutadienie oraz szybkość polimeryzacji jest identyczny. Świadczy to o tym, że w przypadku modyfikatorów kwasowych, główny wpływ na modyfikację mikrostruktury ma stabilny kompleks bimetaliczny i rodzaj przeciwjonu, a nie struktura cząsteczki. Ze względów praktycznych nie zdecydowano się także na alkoholan z innym przeciwjonem niż kation sodu (Na^+), np. z kationem potasu (K^+), gdyż dobór kolejnego modyfikatora kwasowego podwoiłby ilość koniecznych eksperymentów w dalszych etapach badań, choć niewątpliwie byłoby to bardzo interesujące. Do otrzymania mieszanych modyfikatorów polarnych wytypowano pięć zasad Lewisa, które wykazały najbardziej różnorodny wpływ na mikrostrukturę polibutadienu, gdy zostały użyte jako modyfikatory polarne we wcześniejszym etapie badań.

Do sporządzenia mieszanych modyfikatorów polarnych wyselekcjonowano dwa modyfikatory aminowe: TMEDA i TMT; dwa amino-etry: DMEAE i THF-DEA oraz jeden eter: ETE. Mieszane modyfikatory polarne sporządzono jako równomolowe mieszaniny kwasu i zasady Lewisa a przygotowany układ modyfikatorów polarnych traktowano jako jedność. Dlatego też pojawiająca się w pracy notacja np. [SMT/TMEDA]/BuLi wynosząca 0,8/1, odpowiada stosunkowi molowemu poszczególnych komponentów wynoszącemu odpowiednio [0,4/0,4]/1.

Dla uproszczenia, w pracy zdecydowano się na zbadanie wpływu wyłącznie zmiennego stężenia równomolowych mieszanin zasady i kwasu Lewisa, a nie np. oddzielnego wpływu zmiennych stężeń dwóch składników. Badanie wpływu dwóch zmiennych stężeń znacząco zwielokrotniłoby ilość wymaganych eksperymentów, gdyż należałoby wyznaczyć wpływ zmiennego stężenia np. zasady Lewisa przy kilku wybranych stężeniach kwasu Lewisa.

4.2.1 Wpływ kwasu Lewisa oraz mieszanych modyfikatorów polarnych na udziały struktur izomerycznych w łańcuchu polibutadienowym

Zastosowanie zmiennych stężeń SMT (**Rysunek 24 – A**) w trakcie anionowej polimeryzacji 1,3-butadienu, umożliwiło uzyskanie polibutadienu o umiarkowanej zawartości struktur winylowych wynoszącej ~44% przy SMT/BuLi = 1,85 (**Rysunek 25, Tabela A11**).



Rysunek 25 Zależność między zawartością struktur izomerycznych butadienu a stosunkiem molowym kwasowego modyfikatora polarnego (SMT/BuLi) względem aktywnej części inicjatora (MOD/BuLi) (● – winył z ¹H NMR; ▲ – winył, ■ – cis, ◆ – trans z ATR-FT-IR)

Na podstawie analizy ATR-FT-IR zaobserwowano, że powyżej stosunku molowego SMT/BuLi = 1,85 dalszy wzrost stężenia SMT nie powodował zmiany w zawartości struktur izomerycznych butadienu. Zawartość struktur izomerycznych *cis* oraz *trans* butadienu malała wraz ze wzrostem stężenia SMT. Jednakże malejące trendy (**Rysunek 25**) zawartości tych struktur izomerycznych nie wykazały równoległego przebiegu, a trend odpowiadający za zawartość struktur izomerycznych *trans* butadienu wykazał charakter sigmoidalny. Przy bardzo niskich stężeniach SMT/BuLi < 0,36 zawartość struktur izomerycznych *trans* butadienu była mniejsza niż zawartość struktur izomerycznych *cis* butadienu, przy czym powyżej stosunku SMT/BuLi = 0,36 wpływ zmiennego stężenia SMT na zawartość struktur *cis* oraz *trans* butadienu jest odwrotny. Świadczyłoby to o tym, że w przypadku niskich stężeń kwasowego modyfikatora polarnego bardziej preferowana jest addycja (1,4) prowadząca do konfiguracji typu *cis*. Niestety, bardziej dokładna analiza ¹³C NMR nie potwierdziła wyników

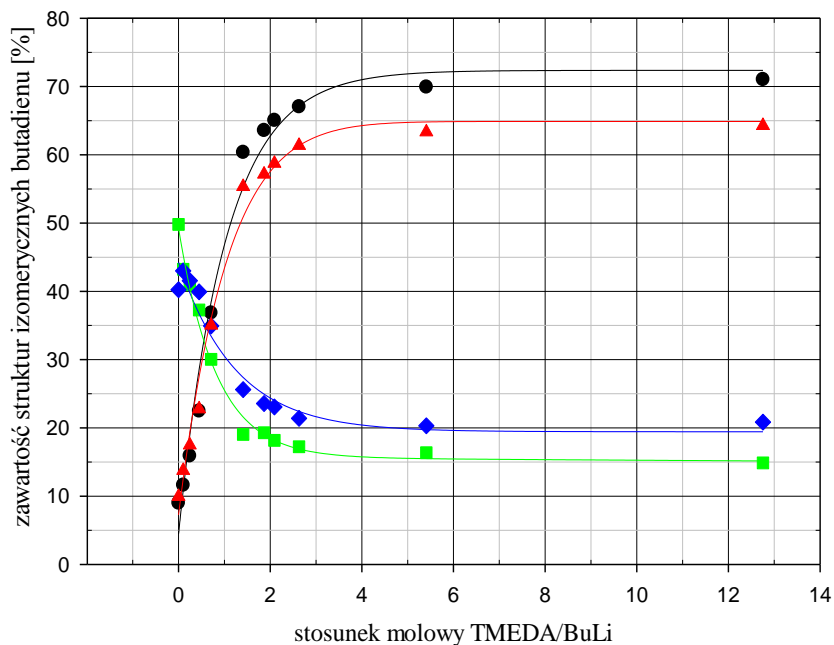
uzyskanych z analizy ATR-FT-IR, gdyż na podstawie danych umieszczonych w **tabeli A11**, wszystkie próbki polibutadienu uzyskane przy zmiennym stężeniu SMT charakteryzowały się większą zawartością struktur izomerycznych *trans* butadienu niż *cis*.

Dane literaturowe⁷ wskazują, że kwasowe modyfikatory polarne, tworzące kompleks typu μ silnie stabilizują centrum aktywne prowadząc do obniżenia szybkości polimeryzacji. Niemniej jednak, ujednociony w całej pracy badawczej czas polimeryzacji wynoszący 2h wystarczył, aby uzyskać niemalże kompletną (~99%) konwersję monomeru. Zastosowanie stężenia SMT/BuLi > 1 spowodowało natomiast widoczny wpływ na poszerzenie się rozkładu mas molowych $1,1 < M_w/M_n < 1,23$.

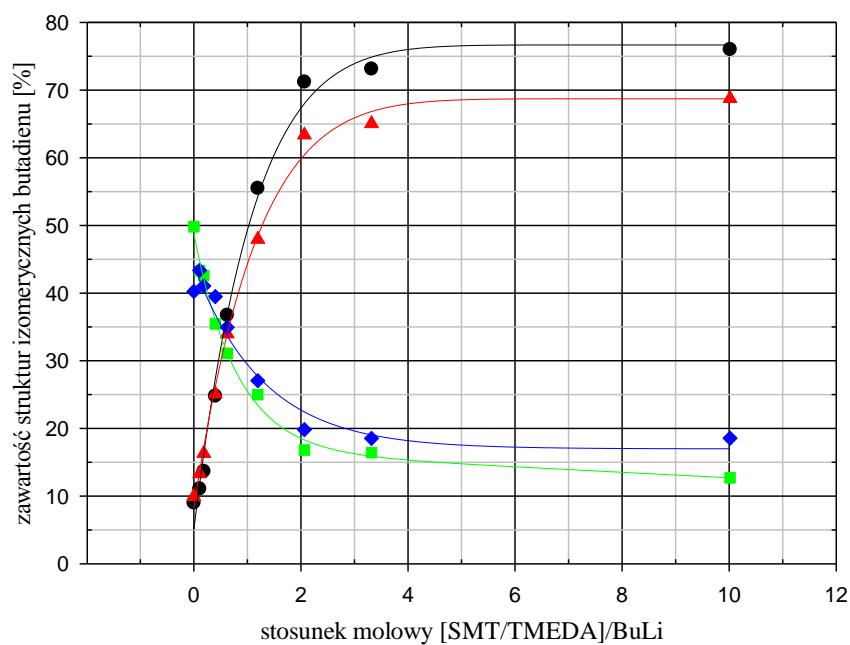
Jako pierwszą z równomolowych mieszanin zasady i kwasu Lewisa przetestowano mieszaninę SMT i TMEDA (**Rysunek 24 – C**) oraz SMT i TMT (**Rysunek 24 – B**). TMEDA i TMT zostały wytypowane ze względu na fakt, że TMEDA najbardziej promowała addycję (1,2) spośród wszystkich aminowych modyfikatorów polarnych, zaś TMT promował addycję (1,2) w sposób umiarkowany, choć jego zastosowanie wymagało użycia znacznie większych stężeń modyfikatora polarnego niż innych. Dla przypomnienia, zastosowanie najwyższych stężeń TMEDA i TMT pozwoliło na otrzymanie polibutadienu z odpowiednio ~70% i ~35% zawartością struktur winylowych i stosunkiem *cis/trans* równym ~0,9 i ~0,8.

Porównując wpływ zmiennego stężenia mieszaniny [SMT/TMEDA] z zastosowaniem wyłącznie TMEDA jako modyfikatora polarnego (**Rysunek 26**), można zauważyć nieznaczny wzrost w zawartości struktur winylowych oraz różnicę w stosunku *cis/trans*, gdy stosuje się mieszany układ modyfikatorów polarnych. Zastosowanie [SMT/TMEDA] umożliwiło otrzymanie polibutadienu z ~75% zawartością struktur 1,2 butadienu (¹H NMR) i stosunkiem *cis/trans* równym ~0,7 (ATR-FT-IR) (**Tabela A12**). Opisany w literaturze⁶⁸ synergiczny efekt zastosowania mieszaniny SMT i TMEDA podczas anionowej polimeryzacji dienów również został zaobserwowany. Jednak uzyskane wyniki nieznacznie odbiegają od tych uzyskanych przez Halasę i Hsu⁶⁸, którzy w podobnych warunkach preparatywnych uzyskali 82-83% (¹H NMR) grup winylowych w polibutadienie. Jednakże zastosowali oni zupełnie inną kompozycję modyfikatora kwasowego i zasadowego, która zdecydowanie mogła wpłynąć na uzyskany rezultat. Niemniej jednak, spodziewano się znacznie silniejszego efektu synergicznego w przypadku zastosowania SMT i TMEDA niż ten zaobserwowany.

A



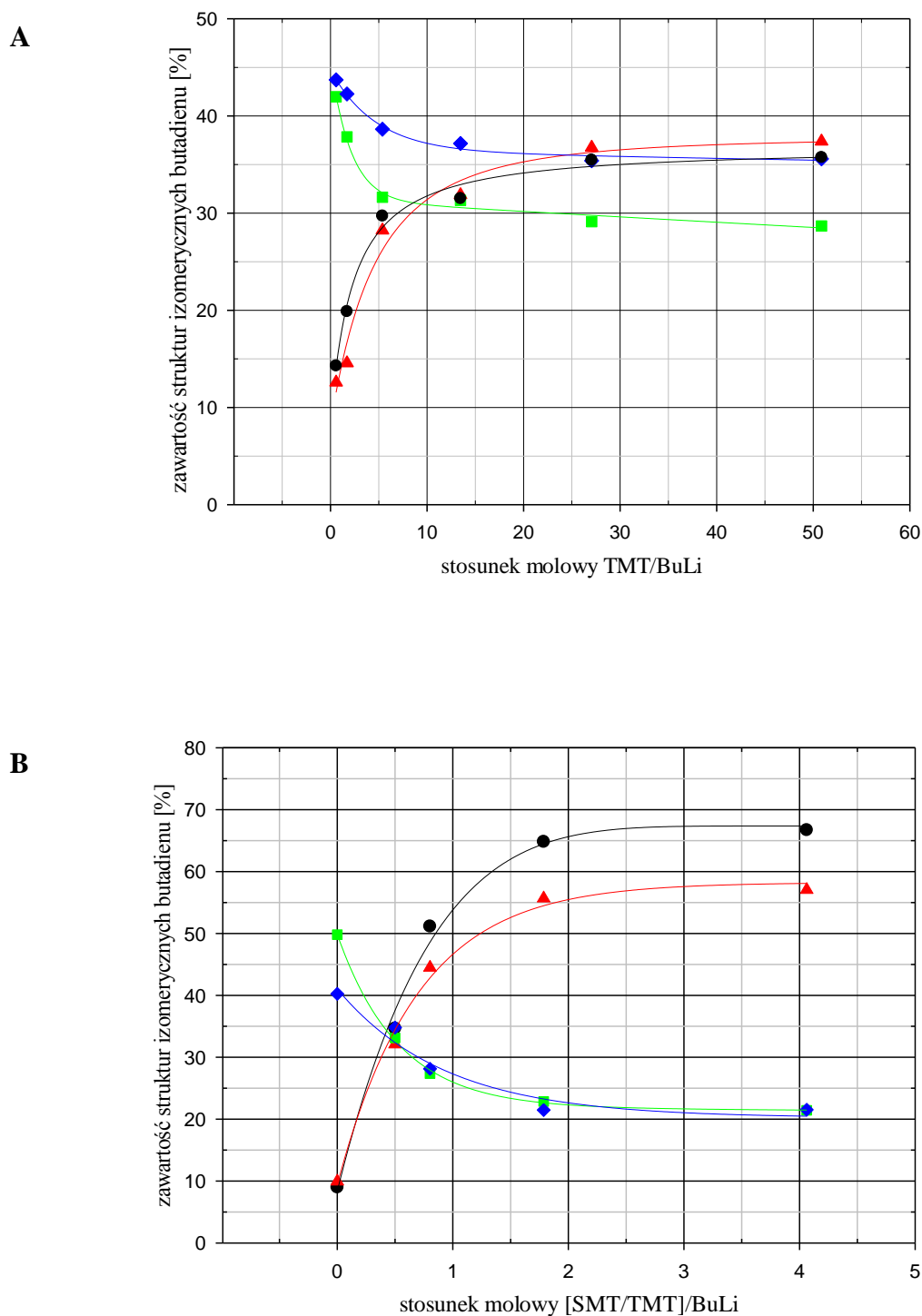
B



Rysunek 26 Zależność między zawartością struktur izomerycznych butadienu a stosunkiem molowym modyfikatorów polarnych względem aktywnej części inicjatora (MOD/BuLi), gdzie A: TMEDA/BuLi, B: [SMT/TMEDA]/BuLi (● – winył z ^1H NMR; ▲ – winył, ■ – *cis*, ◆ – *trans* z ATR-FT-IR)

Bardzo silny i niespodziewanie duży efekt synergiczny na zawartość grup winylowych został zaobserwowany przy zastosowaniu mieszaniny SMT i TMT (**Rysunek 24 – B, Rysunek 27**). Użycie $[SMT/TMT]/BuLi = 1,78$ pozwoliło na uzyskanie aż 64,8% grup winylowych (1H NMR) w łańcuchu polibutadienu oraz znacząco wpłynęło na zwiększenie się stosunku *cis/trans*, który był zbliżony do jedności (0,95 – 1,06) dla wszystkich polibutadienów uzyskanych przy zmiennym stężeniu $[SMT/TMT]$ (**Tabela A13**). Należy zwrócić także uwagę, że wykorzystanie mieszaniny SMT i TMT znacząco obniżyło ilość wymaganego zasadowego modyfikatora polarnego, gdyż w przypadku zastosowania wyłącznie TMT, należało użyć aż $TMT/BuLi = \sim 25$ by uzyskać $\sim 35\%$ grup winylowych (**Tabela A4**). Stosując zaś mieszany układ modyfikatorów polarnych, polibutadien z $\sim 35\%$ zawartością grup winylowych (1H NMR) uzyskano przy stosunku $[SMT/TMT]/BuLi = 0,5$. Tak znaczący efekt synergiczny może świadczyć o tym, że pomimo tego, że TMEDA dużo silniej oddziałuje z centrum aktywnym polimeryzacji niż TMT, to TMT silniej destabilizuje bimetaliczny kompleks typu μ , przez co silniej promuje addycję (1,2). Należy także zaznaczyć, że zastosowanie rosnących stężeń $[SMT/TMEDA]$ oraz $[SMT/TMT]$, powodowało jednostajne poszerzenie rozkładu mas molowych, aż do wartości $M_w/M_n = 1,53$ dla $[SMT/TMEDA]$ oraz $M_w/M_n = 1,41$ dla $[SMT/TMT]$ (**Tabela A12, Tabela A13**).

Na tym etapie pracy rozważano także możliwość występowania podczas tworzenia się struktur winylowych wartości granicznej (progowej), której nie można przekroczyć w zastosowanych w pracy badawczej warunkach preparatywnych. Dlatego też sądzono, że słaby efekt synergiczny zastosowania SMT i TMEDA może być związany z tym, że wartość progowa udziału struktur winylowych wynosi $\sim 75 - 80\%$.



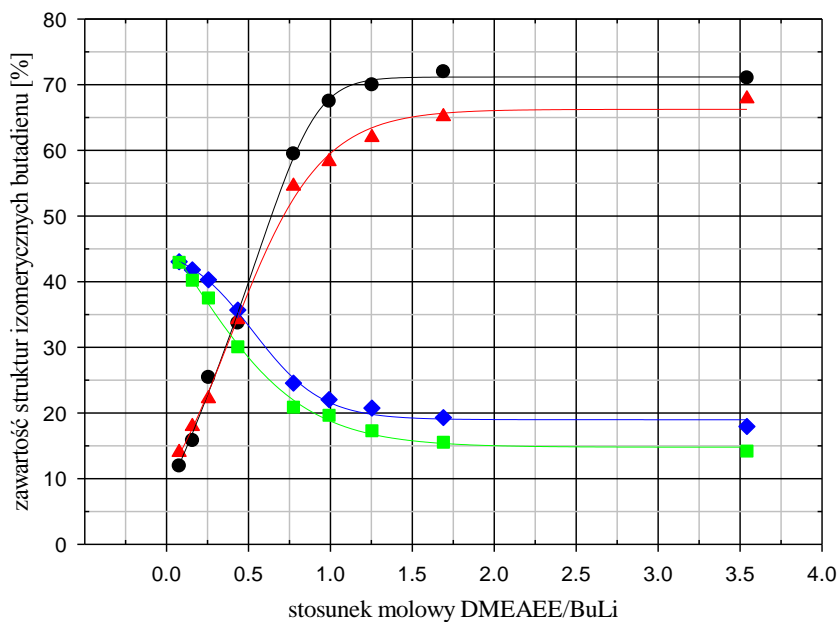
Rysunek 27 Zależność między zawartością struktur izomerycznych butadienu a stosunkiem molowym modyfikatorów polarnych względem aktywnej części inicjatora (MOD/BuLi), gdzie A: TMT/BuLi, B: [SMT/TMT]/BuLi (● – winył z ^1H NMR; ▲ – winył, ■ – *cis*, ◆ – *trans* z ATR-FT-IR)

Natomiast zastosowanie mieszaniny SMT i DMEAE (Rysunek 24 – D) udowodniło, że nie istnieje żadna wartość progowa w tworzeniu się struktur winylowych, a ich powstawanie zależy wyłącznie od interakcji modyfikatorów polarnych z centrum aktywnym. Zastosowanie zmiennego stężenia [SMT/DMEAE] umożliwiło uzyskanie polibutadienu o bardzo wysokiej zawartości grup winylowych. W porównaniu z DMEAE (Tabela A7, Rysunek 28 - A), który pozwolił na uzyskanie aż ~72% grup winylowych, zastosowanie [SMT/DMEAE] doprowadziło do uzyskania polibutadienu charakteryzującego się aż ~90% zawartością grup winylowych na podstawie analizy ^1H NMR oraz ~96% na podstawie analizy ^{13}C NMR (Rysunek 28, Tabela A14). Mieszanina SMT, jako kwasu Lewisa, oraz DMEAE, jako zasady Lewisa, stanowi niewątpliwie jeden z najsilniejszych układów promujących addycję (1,2) spośród wszystkich znanych modyfikatorów polarnych, ponieważ przy stosunkowo wysokiej temperaturze polimeryzacji (70°C) umożliwia uzyskanie polibutadienu o tak dużej zawartości struktur izomerycznych 1,2 butadienu.

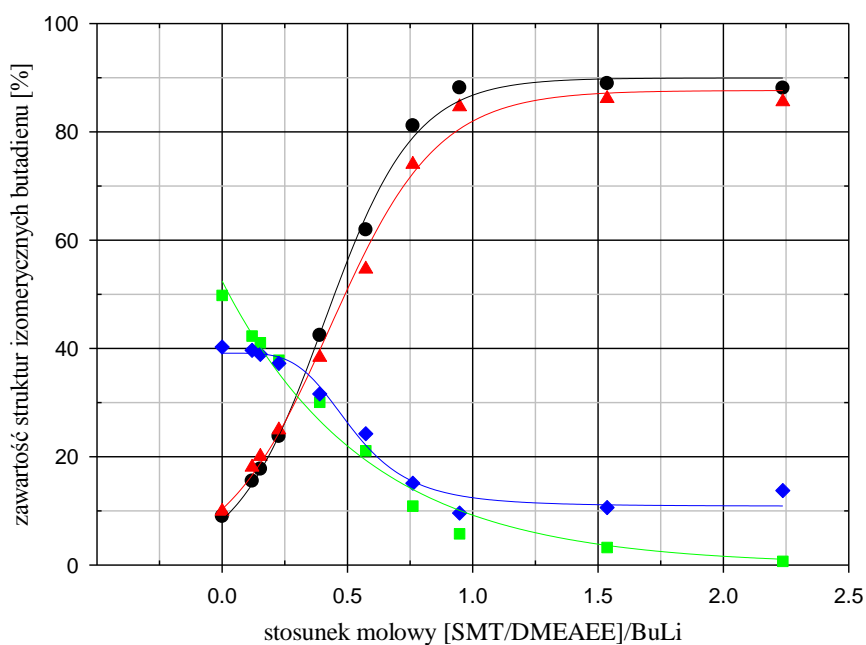
Halasa i inni⁵⁷ uzyskali polibutadien z niemal 100% zawartością grup winylowych stosując 1,2-bis(piperidyno)etan (DPE) jako zasadowy modyfikator polarny. Niemniej jednak, polimeryzacje prowadzące do uzyskania 1,2-polibutadienu przeprowadzili w stosunkowo niskiej temperaturze $T = -5 - 20^\circ\text{C}$, a jak wiadomo⁷ wraz ze wzrostem temperatury polimeryzacji zawartość grup winylowych w łańcuchu polimerowym maleje. Dlatego też w temperaturze 70°C i przy stosunku DPE/BuLi = 2,5 uzyskali⁵⁷ polibutadien zawierający ~53% grup winylowych (analiza FT-IR).

Zaobserwowano również, że zastosowanie stężenia [SMT/DMEAE] powyżej wartości odpowiadającej powstawaniu charakterystycznego *plateau* grup winylowych ([SMT/DMEAE]/BuLi = ~1,0) powoduje znaczące zmiany w zawartości struktur izomerycznych *cis* oraz *trans* 1,4 butadienu. Dla stężenia [SMT/DMEAE]/BuLi w zakresie od 0,12 – 0,76/1 wartość stosunku *cis/trans* spadała od 1,07 do 0,72, a po przekroczeniu wartości [SMT/DMEAE]/BuLi > 0,76 i osiągnięciu *plateau* grup winylowych, wartość stosunku *cis/trans* stopniowo malała, aż do wartości 0,05 (ATR-FT-IR). Taki trend świadczy o tym, że otrzymany polibutadien składa się praktycznie wyłącznie ze struktur 1,2 i *trans*-1,4 butadienu. Mając na uwadze poprzednie mieszane modyfikatory polarne, należy również zwrócić uwagę, że zastosowanie mieszaniny SMT i DMEAE pozwoliło na otrzymanie polibutadienów o stosunkowo wąskim rozkładzie mas molowych $1,10 < M_w/M_n < 1,22$ (Tabela A14).

A



B



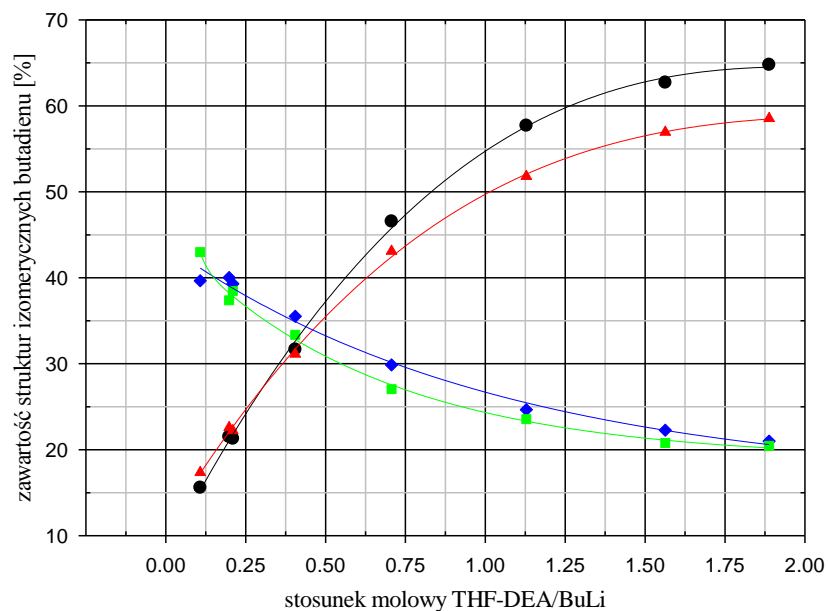
Rysunek 28 Zależność między zawartością struktur izomerycznych butadienu a stosunkiem molowym modyfikatorów polarnych względem aktywnej części inicjatora (MOD/BuLi), gdzie A: DMEAEI/BuLi, B: [SMT/DMEAEI]/BuLi (● – winył z ¹H NMR; ▲ – winył, ■ – cis, ◆ – trans z ATR-FT-IR)

Drugim modyfikatorem polarnym z grupy amino-eterów użytym do sporządzenia mieszanego układu z SMT był THF-DEA (**Rysunek 24 – E**), ponieważ w przeciwieństwie do DMEAEE nie powodował tak znaczącego spadku stosunku *cis/trans* wraz ze wzrostem modyfikatora polarnego.

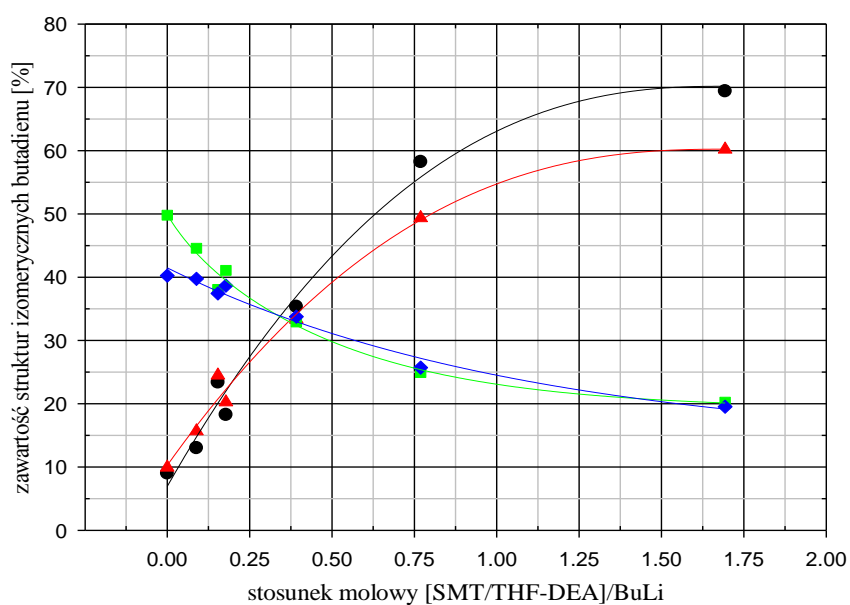
Wpływ zmiennego stężenia [THF-DEA/SMT] w trakcie anionowej polimeryzacji 1,3-butadienu na udziały jego struktur izomerycznych nie był tak znaczący jak wpływ [DMEAEE/SMT], a jego wpływ można porównać z wpływem mieszaniny TMEDA i SMT. Porównując wpływ samego THF-DEA z mieszaniną THF-DEA i SMT (**Rysunek 29**) można zaobserwować, że zarówno zasadowy modyfikator polarny jak i mieszany modyfikator polarny w podobnym stopniu wpływają na zawartość wszystkich struktur izomerycznych butadienu (**Tabela A15**). Zastosowanie [SMT/THF-DEA] w porównaniu z THF-DEA umożliwiło uzyskanie o ~5-10% większej zawartości struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym oraz nie wpłynęło znacząco na zawartość struktur izomerycznych *cis*-1,4 oraz *trans*-1,4 butadienu. Interesujące jest to, że zastosowanie [SMT/THF-DEA] oraz [SMT/TMEDA], w porównaniu z odpowiadającymi im zasadami Lewisa: THF-DEA i TMEDA, spowodowały jedynie nieznaczny wzrost zawartości struktur winylowych w łańcuchu polibutadienu, a nie spowodowały obniżenia wymaganego stężenia modyfikatora polarnego, tak jak to miało miejsce w przypadku pozostałych modyfikatorów polarnych.

Wszystkie dotychczas omówione mieszaniny kwasu i zasady Lewisa, tworzące kompleks typu $\sigma+\mu$ z centrum aktywnym, w mniejszym lub większym stopniu wykazały omawiany w literaturze synergiczny efekt wpływający na tworzenie się struktur winylowych w łańcuchu polimerowym. W przeciwieństwie do reszty zastosowanych mieszanych modyfikatorów polarnych, zastosowanie zmiennych stężeń mieszaniny SMT i DPT (**Rysunek 24 – F**) spowodowało odwrotny efekt do efektu synergicznego w kwestii promowania addycji (1,2) (**Rysunek 30**). Wraz ze wzrostem stężenia [SMT/DTP] zaobserwowano ~5-10% spadek w zawartości struktur winylowych w porównaniu z zastosowaniem zmiennych stężeń wyłącznie DTP, jednakże zastosowanie [SMT/DTP] w porównaniu z DTP nie spowodowało znaczącego wpływu na zawartość struktur izomerycznych *cis*-1,4 and *trans*-1,4 butadienu (**Tabela A15**).

A

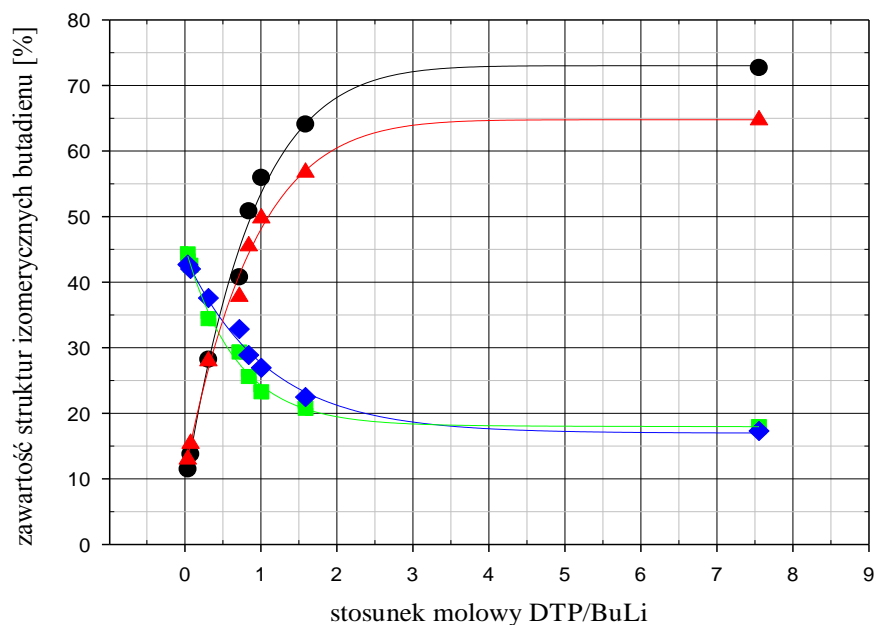


B

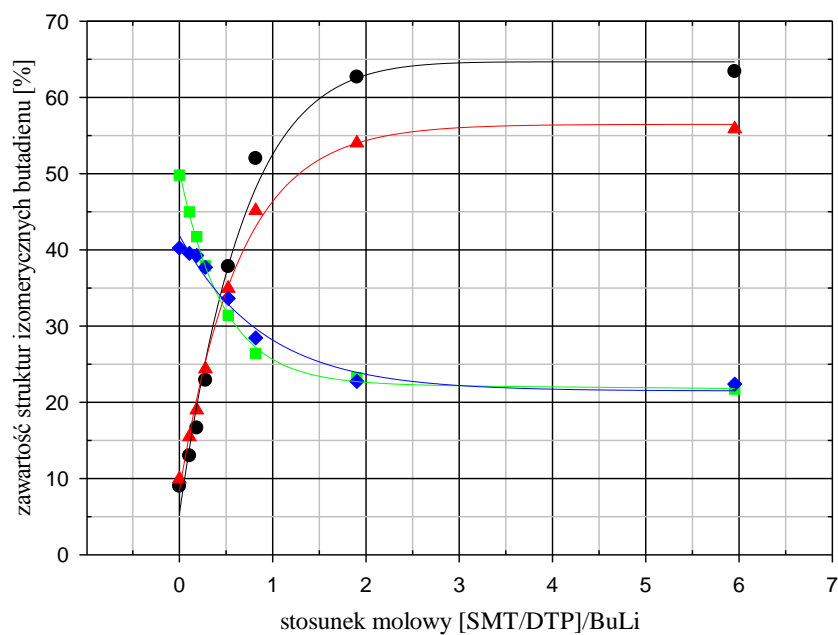


Rysunek 29 Zależność między zawartością struktur izomerycznych butadienu a stosunkiem molowym modyfikatorów polarnych względem aktywnej części inicjatora (MOD/BuLi), gdzie A: THF-DEA/BuLi, B: [SMT/THF-DEA]/BuLi (● – winył z ^1H NMR; ▲ – winył, ■ – *cis*, ◆ – *trans* z ATR-FT-IR)

A



B



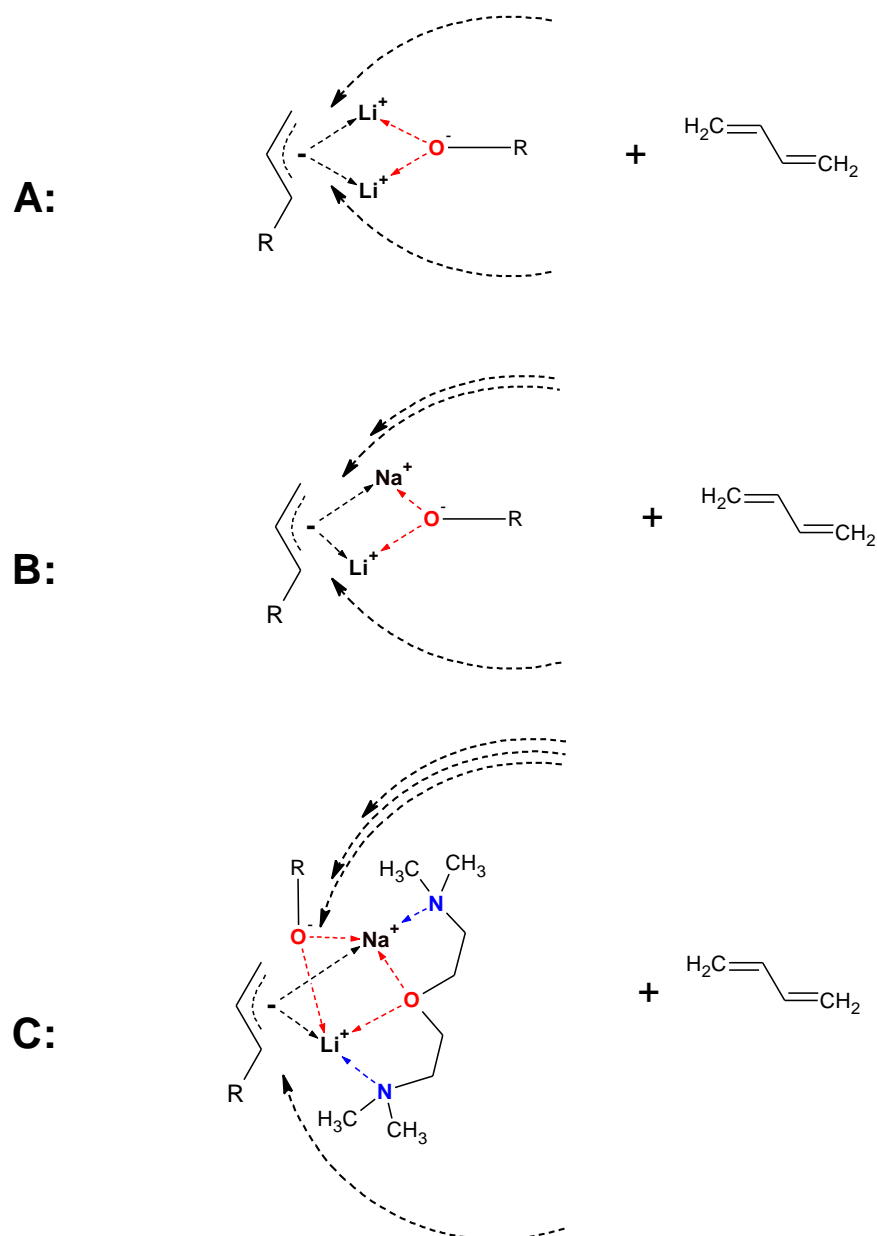
Rysunek 30 Zależność między zawartością struktur izomerycznych butadienu a stosunkiem molowym modyfikatorów polarnych względem aktywnej części inicjatora (MOD/BuLi), gdzie A: DTP/BuLi, B: [SMT/DTP]/BuLi (● – winył z ^1H NMR; ▲ – winył, ■ – *cis*, ◆ – *trans* z ATR-FT-IR)

Zastosowanie zmiennych stężeń mieszanych modyfikatorów polarnych takich jak [SMT/THF-DEA], [SMT/DTP], [SMT/TMT] oraz [SMT/TMEDA] w trakcie anionowej polimeryzacji 1,3-butadienu spowodowało poszerzenie rozkładu mas molowych M_w/M_n do wartości wynoszącej od 1,3 do 1,5. Według literatury^{68,140} mieszanina kwasu i zasady Lewisa tworzy związek chemiczny o wyjątkowo silnym charakterze zasadowym – tzw. superzasadę, która może powodować zachodzenie reakcji ubocznych tj. metalacji. W konsekwencji mogą powstawać rozgałęzione struktury polimerowe a także niskocząsteczkowe produkty degradacji wpływające na rozkład mas molowych uzyskanego polimeru.

Należy także zwrócić uwagę, że niezależnie czy zastosowane mieszane modyfikatory polarne zwiększyły ([SMT/TMEDA], [SMT/TMT], [SMT/THF-DEA], [SMT/DMEAE]) lub zmniejszyły ([SMT/DTP]) zawartość struktur 1,2 butadienu w łańcuchu polimerowym w stosunku do odpowiadających im zasadowym modyfikatorom polarnym, to ilość zastosowanej zasady Lewisa w mieszanym modyfikatorze polarnym jest praktycznie dwukrotnie niższa niż w przypadku użycia wyłącznie zasadowych modyfikatorów polarnych. Przykładowo, 70% zawartość grup winylowych w polibutadienie została osiągnięta stosując stężenie [SMT/THF-DEA]/BuLi = 1,70, co odpowiada następującemu stosunkowi molowemu poszczególnych składników SMT/THF-DEA/BuLi = 0,85/0,85/1 (**Tabela A16**). Zastosowanie zaś wyłącznie THF-DEA/BuLi = 0,85 lub THF-DEA/BuLi = 1,70 pozwoliło na uzyskanie odpowiednio 49,9% oraz 63,7% struktur winylowych w polibutadienie (**Rysunek 22**). Dlatego też można stwierdzić, że chcąc uzyskać polibutadien o takiej samej zawartości struktur winylowych, w przypadku mieszanych modyfikatorów polarnych, tworzących kompleks $\sigma+\mu$ z centrum aktywnym, potrzebna jest mniejsza ilość zasadowego modyfikatora polarnego niż w przypadku użycia wyłącznie zasad Lewisa tworzących z centrum aktywnym kompleks typu σ , niemniej jednak w przypadku mieszanych modyfikatorów polarnych konieczne jest użycie także kwasu Lewisa. Skłania to także do dalszej sugestii, że do rozdzielenia par jonowych i destabilizacji kompleksu μ , który tworzą kwasy Lewisa z żyjącym polimerem, wystarczy dużo mniejsza ilość zasady Lewisa niż w przypadku zastosowania wyłącznie zasadowego modyfikatora polarnego.

Pomimo tego że dodatek alkoholany litu (ROLi)^{131,132,141} przy anionowej polimeryzacji 1,3-butadienu, przeprowadzonej w cykloheksanie, nie powoduje tak zauważalnego wpływu na zawartość struktur izomerycznych butadienu jak opisany w niniejszej pracy i dostępnej

literaturze⁶⁸ alkoholany sodu, można sugerować, że reakcja addycji monomeru do żyjącego łańcucha polimerowego zachodzi według mechanizmu przedstawionego na **rysunku 31**.



Rysunek 31 Propozycja schematu addycji butadienu do aktywnego centrum polimeryzacji w zależności od zastosowanego rodzaju kompleksu, gdzie większa ilość strzałek wskazuje bardziej prawdopodobne miejsce addycji

Na podstawie przedstawionego schematu, w przypadku kompleksu μ opartego na alkoholanie litu (**Rysunek 31 – A**), istnieją dwa równocenne miejsca, poprzez które może dojść do insercji butadienu do żyjącego łańcucha polimerowego, dlatego też nie obserwuje się wpływu ROLi na zawartość struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym. W przypadku kompleksu μ opartego na alkoholanie sodu (RONa) (**Rysunek 31 – B**), ze względu na różnice

w elektrojemności sodu (0,93) i litu (0,98), wiązanie koordynacyjne między sodem a karboanionem jest dłuższe niż między litem a karboanionem w ROLi co znacząco zmienia gęstość elektronową na węglu γ (**Rozdział 2.3.3**). Dlatego też, prawdopodobnie, częściej dochodzi do addycji od strony bardziej odsłoniętej części kompleksu ($R^- \rightarrow Na^+$) co bezpośrednio wpływa na efektywniejszą addycję (1,2). W przypadku kompleksów mieszanych, kompleks μ jest destabilizowany przez obecność zasady Lewisa (**Rysunek 31 – C**) i nie można wykluczyć równoczesnego oddziaływania zasady Lewisa z kationem sodu jak i kationem litu. Niemniej jednak, obecność zasady Lewisa w jeszcze większym stopniu odsłania wiązanie między kationem sodu a karboanionem, dlatego też w większości przypadków obserwuje się synergiczny efekt działania mieszanin kwasów i zasad Lewisa na tworzenie się struktur winylowych w łańcuchu polibutadienu. W literaturze⁷ często podaje się, że związki metaloorganiczne w rozpuszczalnikach niepolarnych tworzą zróżnicowane agregaty i formy, dlatego też z całą pewnością nie można wykluczyć występowania bardziej złożonych układów kompleksów niż te zaprezentowane w poglądowych schematach (**Rysunek 31**). W związku z powyższym można przypuszczać, że dodatek DTP do SMT powoduje obniżenie zawartości grup winylowych w wyniku albo słabego oddziaływania DTP z kationem sodu i tym samym silniejszej destabilizacji wiązania $R^- \rightarrow Li^+$, albo zbyt silnego kompleksowania kationu sodu i tym samym sterycznej blokady drogi insercji butadienu poprzez wiązanie $R^- \rightarrow Na^+$.

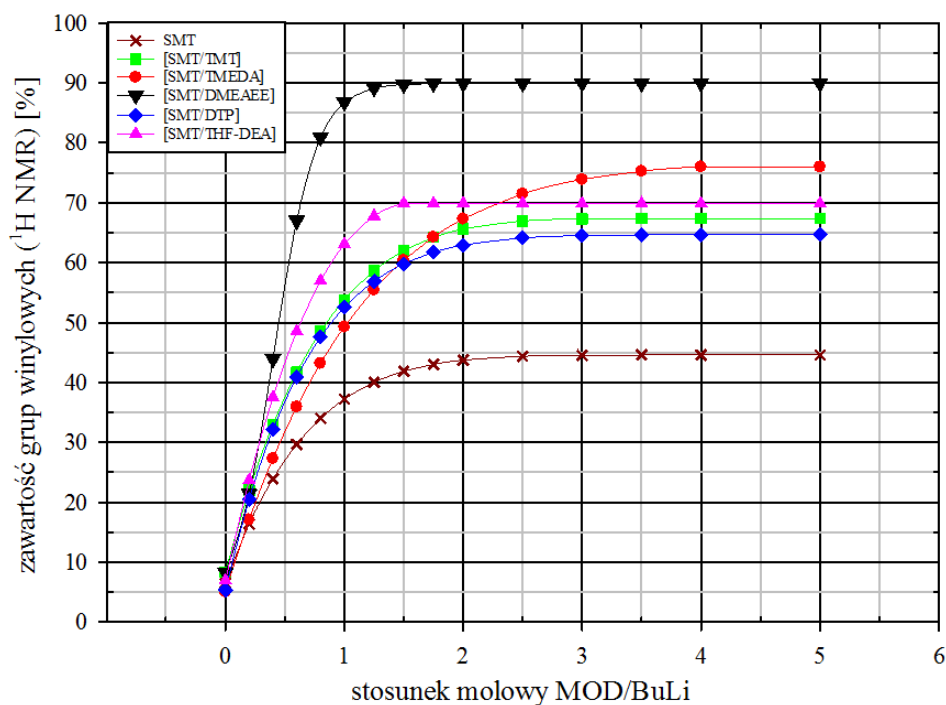
Wpływ przebadanych mieszanych modyfikatorów polarnych, na zawartość struktur 1,2 butadienu w łańcuchu polimerowym porównano ze sobą w zależności od rosnącego stężenia MOD/BuLi. Otrzymane zależności zostały opisane jednym z dwóch równań matematycznych:

$$f = a - \frac{b}{(1+c \cdot x)^{\frac{1}{d}}} \quad (26)$$

lub

$$f = \frac{a}{1+e^{\left(\frac{-x-x_0}{b}\right)}} \quad (27)$$

gdzie, f odpowiada procentowej zawartości grup winylowych uzyskanych za pomocą analizy 1H NMR, x to stężenie MOD/BuLi wybranego modyfikatora polarnego, wyrażenia a , b , c , d , x_0 to stałe równania podane na **rysunku 32**.



		a	b	c	d	x_0	R^2
×	SMT	0,4458	0,3805	$-2,11 \cdot 10^{-1}$	$-1,44 \cdot 10^{-1}$	-	0,978
●	[SMT/TMEDA]	0,7667	0,7162	$-9,98 \cdot 10^{-2}$	$-1,09 \cdot 10^{-1}$	-	0,993
■	[SMT/TMT]	0,6736	0,5900	$-2,46 \cdot 10^{-1}$	$-1,92 \cdot 10^{-1}$	-	0,993
▼	[SMT/DMEAEE]	0,8995	0,1788	-	-	$4,08 \cdot 10^{-1}$	0,998
▲	[SMT/THF-DEA]	0,7018	0,6323	$-5,91 \cdot 10^{-1}$	$-4,09 \cdot 10^{-1}$	-	0,987
◆	[SMT/DTP]	0,6467	0,5932	$-1,68 \cdot 10^{-1}$	$-1,16 \cdot 10^{-1}$	-	0,987

Rysunek 32 Modelowa zależność wpływu zmiennego stężenia MOD/BuLi na zawartość grup winylowych ($^1\text{H NMR}$) w polibutadienie (● – [SMT/TMEDA]; ▲ – [SMT/THF-DEA], ▼ – [SMT/DMEAEE], ◆ – [SMT/DTP], ■ – [SMT/TMT], × – SMT), wyznaczona na podstawie funkcji: $f=a-b/(1+c \cdot x)^{1/d}$ lub $f=a/(1+\exp(-(x-x_0)/b))$, gdzie f odpowiada zawartości grup winylowych

Równania opisujące zależność zawartości grup winylowych w polibutadienie od zmiennego stężenia modyfikatora polarnego dopasowano z bardzo dużą dokładnością, gdzie $R^2 > 0,98$. Chcąc porównać ze sobą wszystkie mieszane modyfikatory polarne należy zwrócić uwagę, że wybrane dodatki polarne silniej promują addycję (1,2) przy niskim a inne silniej przy wysokim stężeniu MOD/BuLi. Przykładowo, stosując MOD/BuLi > 3 omawiane modyfikatory polarne można uszeregować pod kątem siły promocji addycji (1,2) w następujący sposób: [SMT/DMEAEE] $>$ [SMT/TMEDA] $>$ [SMT/THF-DEA] $>$ [SMT/TMT] $>$ [SMT/DTP] $>$ SMT. Zaś przy stężeniu MOD/BuLi = 1, szereg ten jest zupełnie inny [SMT/DMEAEE] $>$ [SMT/THF-DEA] $>$ [SMT/TMT] = [SMT/DTP] $>$ [SMT/TMEDA] $>$ SMT. Podobne zachowanie można zauważyć także dla wybranych zasadowych modyfikatorów polarnych (**Rysunek 18**, **Rysunek 22**).

Warto także dodać, że zastosowanie wszystkich omówionych w pracy mieszanin kwasu i zasady Lewisa (np. [SMT/TMT] czy [SMT/TMEDA]), w porównaniu z użyciem odpowiadającej im zasady Lewisa (np. TMT czy TMEDA), w zauważalny sposób obniżyło stosunek *cis/trans* w otrzymanych polibutadienach. Może to świadczyć o tym, że w przypadku zastosowania modyfikatorów polarnych, tworzących kompleks typu $\sigma+\mu$ częściej dochodzi do addycji (1,4) prowadzących do konfiguracji *cis* niż w przypadku zastosowania wyłącznie zasad Lewisa.

4.2.2 Wpływ kwasu Lewisa oraz mieszanych modyfikatorów polarnych na rozkład diad w łańcuchu polibutadienowym

Zastosowanie zmiennych stężeń SMT oraz mieszanin SMT i różnych zasad Lewisa znacząco wpłynęło na rozmieszczenie diad struktur izomerycznych w łańcuchu polibutadienu. Niezmiennie, w porównaniu do użycia wyłącznie zasad Lewisa jako modyfikatorów polarnych, wraz ze wzrostem zawartości grup winylowych w polibutadienie zaobserwowano wzrost zawartości diady V-V oraz spadek zawartości diad C-(1,4) oraz T-(1,4). Zaobserwowano również, że podobnie jak dla wybranych zasad Lewisa (TMEDA, DMPIP, TMT, TFH-DEA, DMEAEE, DMDEE, DTP, ETE), tak dla zastosowania bardzo niskich stężeń $SMT/BuLi = 0,15$ oraz $[SMT/TMEDA]/BuLi = 0,19$ zawartość diad T-(1,4) wzrosła a zawartość diad V-V zmalała, pomimo zauważalnego wpływu niskiego stężenia $MOD/BuLi$ na wzrost zawartości grup winylowych od ~1 do 1,5%, w stosunku do próbki referencyjnej ($MOD/BuLi = 0$) (**Rysunek 33**). Dla mieszanego modyfikatora polarnego innego niż $[SMT/TMEDA]$ takiej zależności nie zaobserwowano, jednakże może to wynikać z faktu, że najniższe zastosowane stężenia pozostałych mieszanych modyfikatorów polarnych wywarły zbyt silny wpływ na tworzenie się struktur winylowych (> 8%) i tym samym omawiany efekt nie został zaobserwowany.

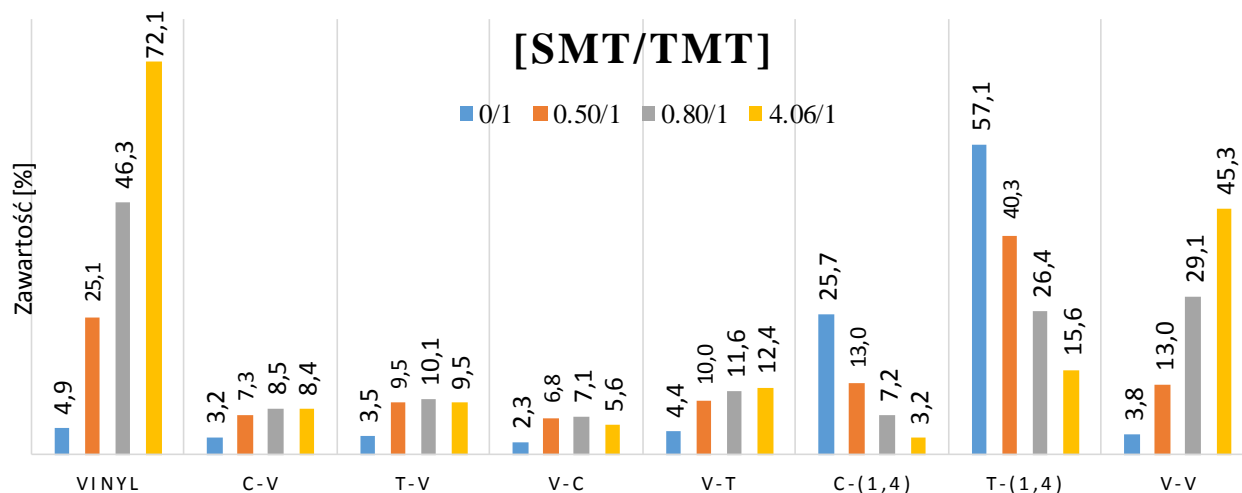
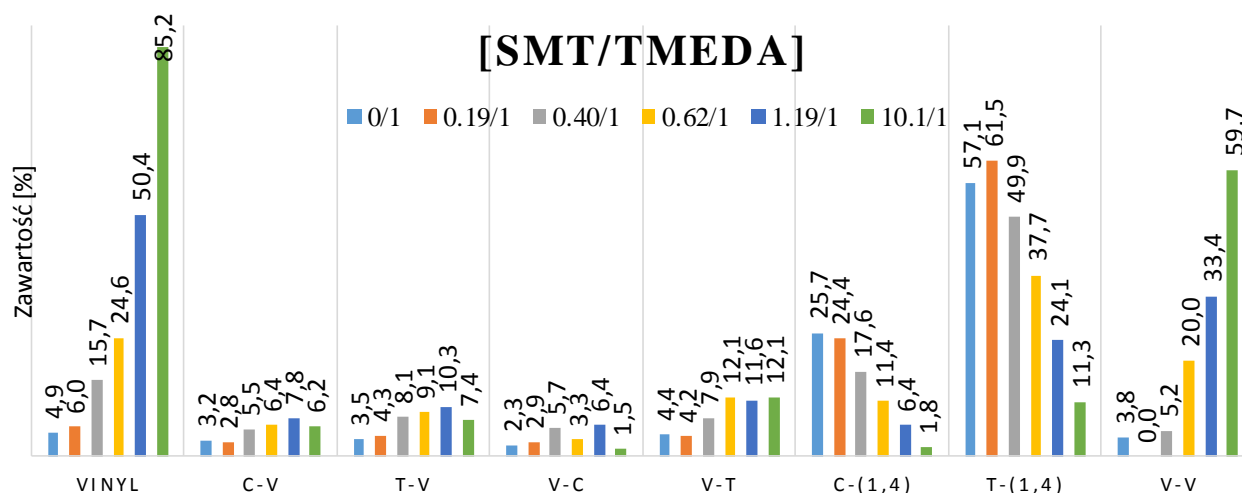
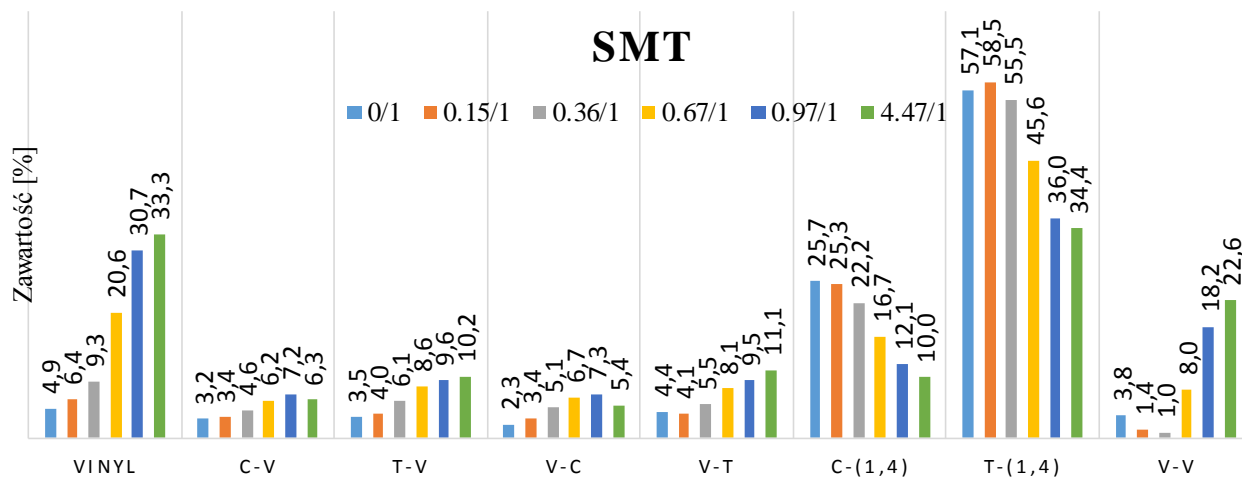
Przebieg tworzenia się diad C-V, T-V, V-C wraz z rosnącym stężeniem modyfikatora polarnego, ma raczej charakter paraboliczny zaś przebieg tworzenia się diad V-T wyłącznie rosnący. Dla mieszanych modyfikatorów polarnych, zawartość diad C-V średnio rośnie od wartości ~3% do około 7,5 – 8,5%, osiągając tym samym maksimum, następnie zawartość diad C-V maleje (**Rysunek 33**). Taki paraboliczny charakter tworzenia się diad, można tłumaczyć tym, że stosując stopniowo coraz wyższe stężenia bardzo silnych modyfikatorów polarnych, najpierw sporadycznie a potem bardzo często wprowadzamy do łańcuchów grupy winylowe, i dlatego początkowo obserwujemy ogólny wzrost zawartości diad C-V, T-V, V-C oraz V-T, a następnie ich spadek na rzecz bardziej preferowanych diad np. V-V. Bardzo interesujący jest fakt, że spadek zawartości diady C-V po przejściu przez maksimum, został już wcześniej zaobserwowany dla różnych zasadowych modyfikatorów polarnych: DMDEE, DTP, DMEAEE, THF-DEA, ME_6TREN , niekoniecznie wykazujących bardzo silną promocję addycji (1,2).

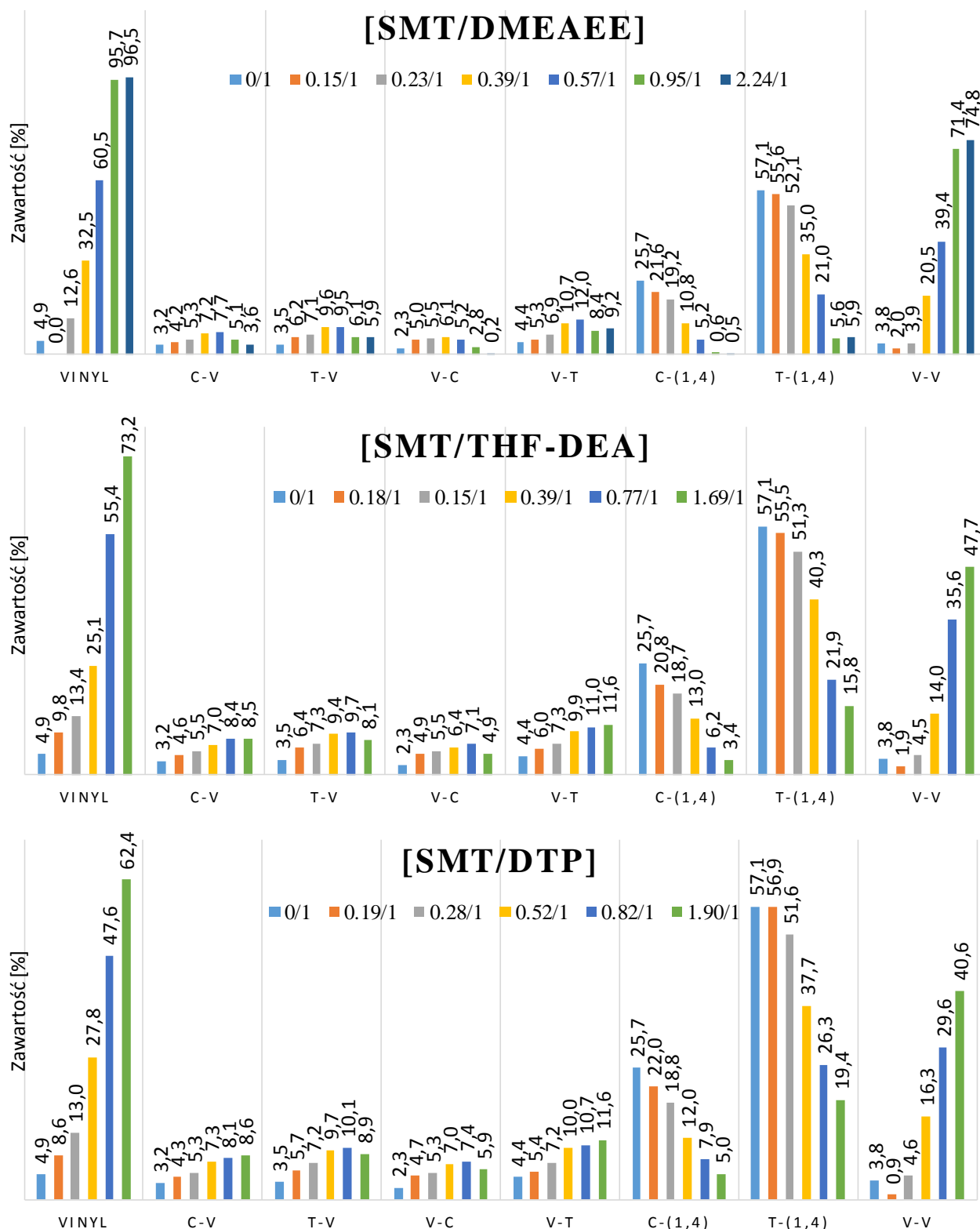
Zawartość diad T-V średnio rośnie od wartości ~3% do około 10%, osiągając tym samym maksimum, następnie zawartość diad T-V maleje w różny sposób w zależności od rodzaju

modyfikatora polarnego (**Rysunek 33**). Różnice w zawartości diad T-V nie są tak znaczące jak w przypadku diad C-V, jednakże zastosowanie odpowiedniego stężenia [SMT/TMT], prowadzącego do uzyskania ~70% grup winylowych w łańcuchu polimerowym, spowodowało o 1,5% wyższą zawartość diad T-V niż inne modyfikatory polarne.

Zachodzenie addycji *cis*-1,4 do jednostki 1,2, prowadzącej do diady V-C wydaje się być najbardziej zróżnicowane spośród wszystkich innych diad. Zastosowanie zmiennych stężeń [SMT/TMT], [SMT/DTP] oraz [SMT/THF-DEA] umożliwiło zaobserwowanie wzrostu zawartości diady V-C z wartości 2,3% do około 7,2%, a następnie jej stopniowego zaniku. Co ciekawe, zastosowanie [SMT/TMEDA] = 0,62 spowodowało nieoczekiwany spadek zawartości diad C-V o ~3%, na korzyść większej zawartości diad V-T. Zaobserwowano również, że powyżej ~20% zawartości grup winylowych w polimerze, użycie [SMT/DMEAE] dostarczyło najniższej zawartości diad V-C w porównaniu z innymi mieszanymi modyfikatorami polarnymi. W sytuacji zaś, gdy użyto najwyższego stężenia SMT/BuLi = 4,47, zawartość diad C-V oraz V-C spadła odpowiednio z 7,2% na 6,3% oraz 7,3% na 5,4%, w porównaniu z zastosowaniem stężenia SMT/BuLi = 0,97, na rzecz tworzenia się diad typu V-V.

Jak zauważono już w przypadku zasadowych modyfikatorów polarnych, trend tworzenia się diad V-T wykazuje inny charakter niż paraboliczne trendy tworzenia się diad C-V, T-V oraz V-C. Zastosowanie bardzo wysokich stężeń mieszanych modyfikatorów polarnych, spowodowało zarejestrowanie praktycznie wyłącznie rosnącego trendu tworzenia się diad V-T, nawet przy 60 – 85% zawartości struktur 1,2 butadienu w łańcuchu polimerowym. Jedyną różnicę zaobserwowano przy zastosowaniu [SMT/DMEAE], który pozwolił na uzyskanie 96% grup winylowych w polibutadienie (¹³C NMR) i który to powyżej stężenia [SMT/DMEAE] > 0,95 obniżył zawartość diad V-T o około 4% w stosunku do poprzedniego stężenia modyfikatora polarnego (**Rysunek 33**).

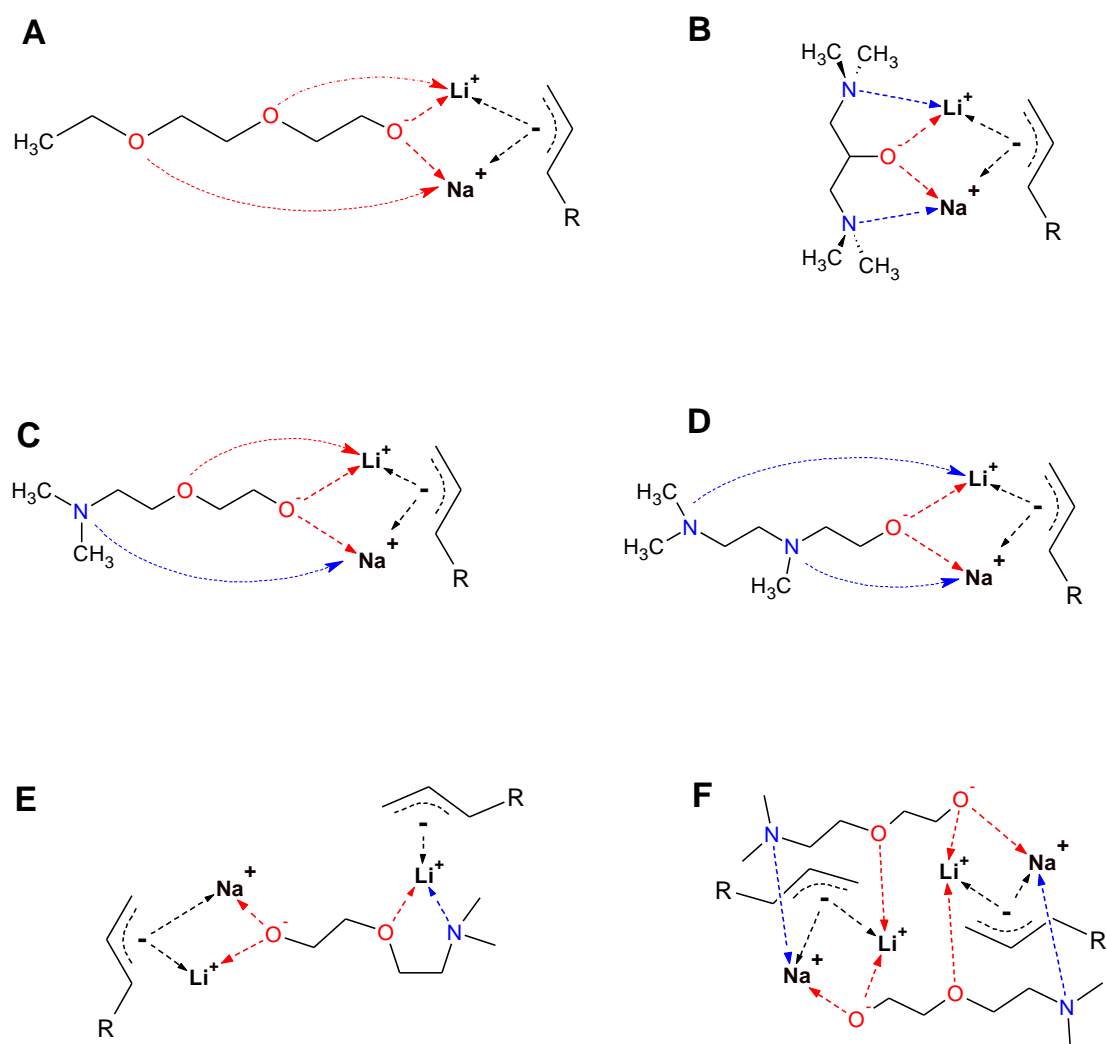




Rysunek 33 Rozkład diad struktur izomerycznych butadienu oraz zawartości grup winylowych w polibutadienie w zależności od rodzaju i stężeń mieszanych modyfikatorów polarnych oraz kwasowego modyfikatora polarnego

4.3 Wpływ kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych (kompleks σ - μ) na mikrostrukturę polibutadienu

Wpływ związków kwasowo-zasadowych na polimeryzację anionową i mikrostrukturę dienów był dotychczas niezny, dlatego bardzo wartościowe wydawało się zastosowanie kilku reprezentatywnych związków z tej grupy chemicznej, jako modyfikatorów polarnych anionowej polimeryzacji 1,3-butadienu. W tym celu zsyntezowano (**Rozdział 7.2**) cztery związki kwasowo-zasadowe, należące do amino-alkoholanów (S-bDMAP, S-DMAEMAE), etero-alkoholanów (S-DEGMEE) oraz amino-etero-alkoholanów (S-DMAEE), których schematyczne kompleksy z centrum aktywnym przedstawia **rysunek 34**.



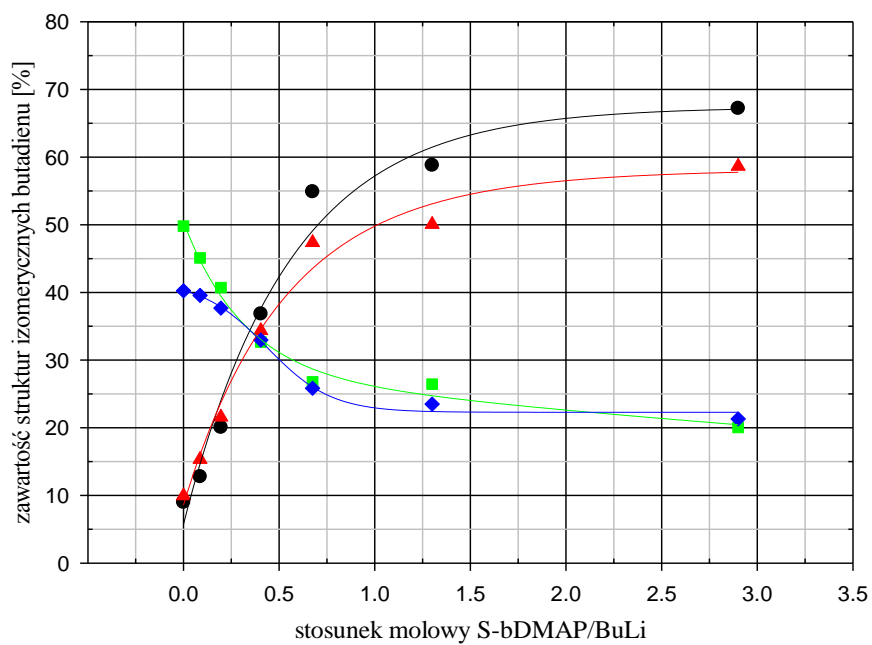
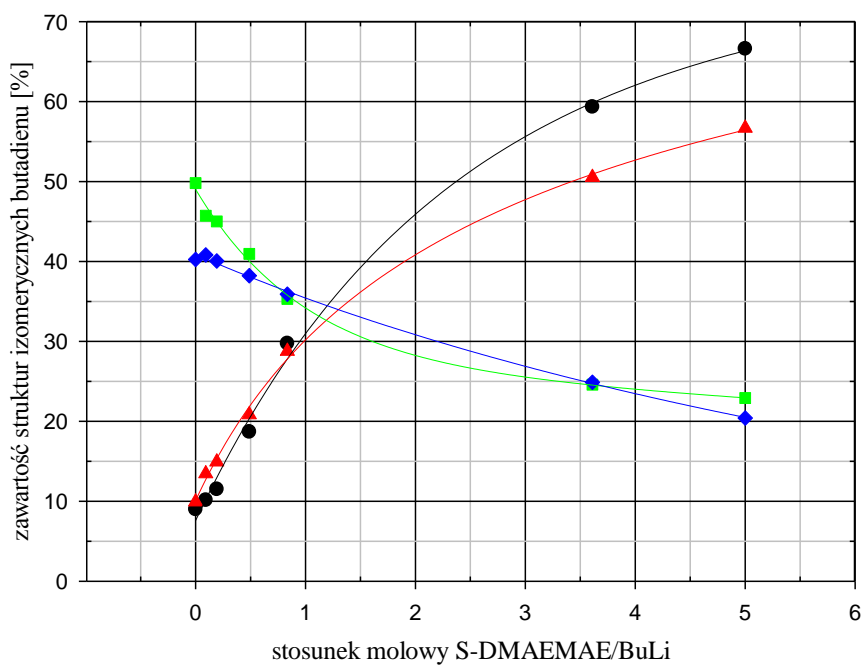
Rysunek 34 Schematyczna struktura kompleksów σ - μ kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych z żyjącym łańcuchem polibutadienu, gdzie: A: S-DEGMEE, B: S-bDMAP, C: S-DMAEE, D: S-DMAEMAE, a E i F reprezentują możliwy dwustronny kompleks S-DMAEE (E) oraz agregację dwóch kompleksów S-DMAEE (F)

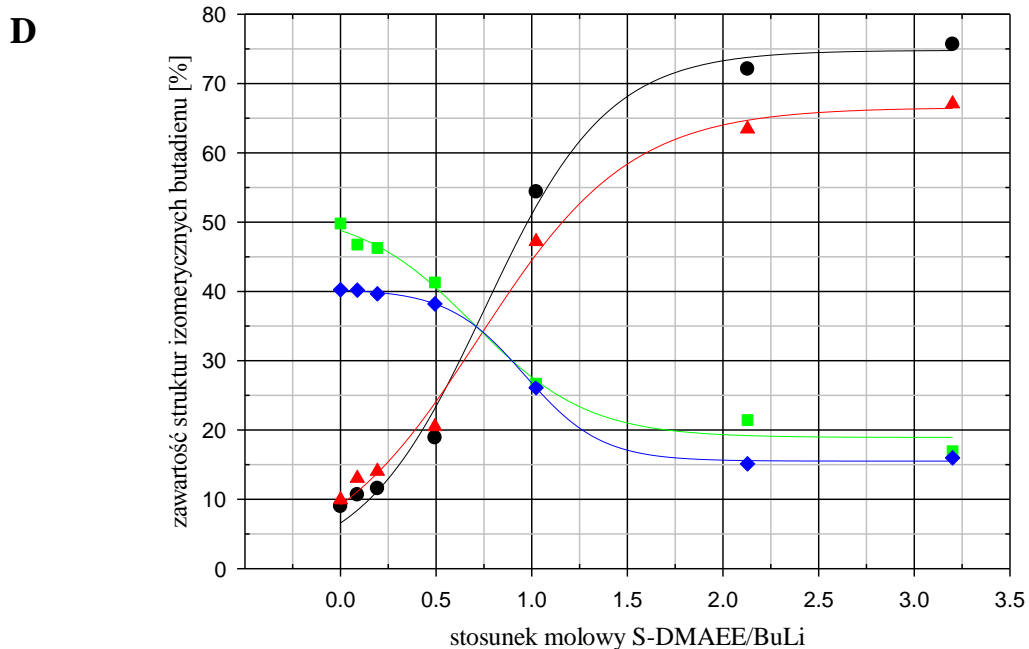
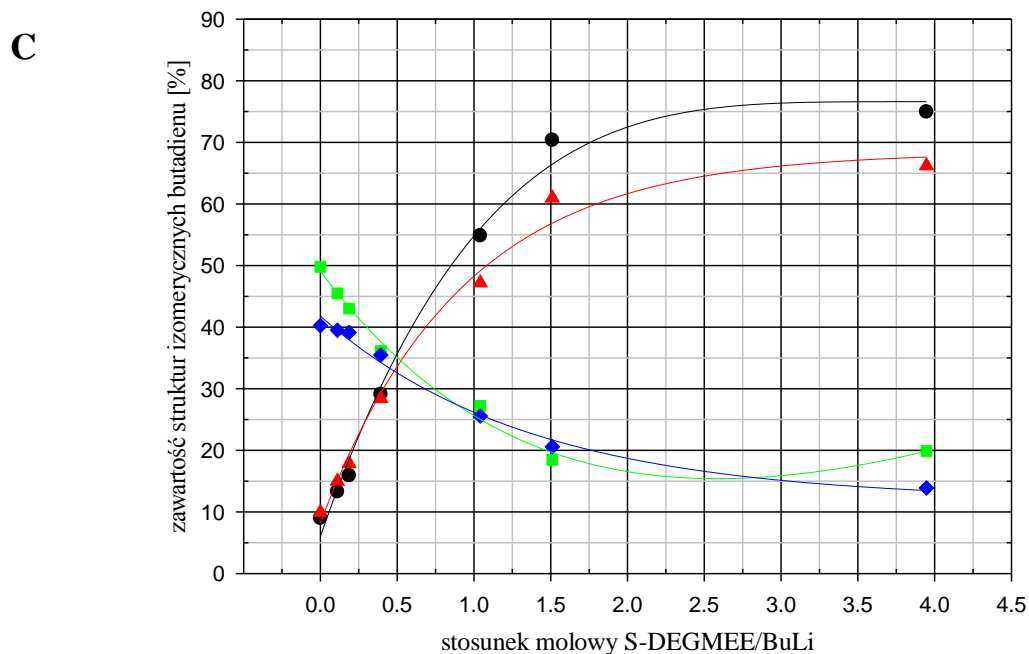
Związki kwasowo-zasadowe to związki, których jedna cząsteczka zawiera w sobie jedną lub kilka grup kwasowych oraz zasadowych. W przypadku otrzymanych do badań modyfikatorów kwasowo-zasadowych, związki te w swojej budowie posiadają wyłącznie jedną grupę kwasową i kilka grup zasadowych, których lokalizacja w stosunku do grupy kwasowej wynika z budowy chemicznej cząsteczki (**Rysunek 34**). Przed rozpoczęciem badań nad wpływem zmiennego stężenia kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych na mikrostrukturę polibutadienu otrzymanego w trakcie polimeryzacji anionowej, wzięto pod uwagę, że skoro grupy kwasowe i zasadowe w kwasowo-zasadowych modyfikatorach polarnych nie są na tyle mobilne jak w przypadku mieszanych modyfikatorów polarnych, to ich wpływ na udział struktury 1,2 butadienu w łańcuchu polimerowym będzie znacznie słabszy. Jednakże wyniki uzyskane w trakcie badań dostarczyły informacji odwrotnych niż zakładano. Dlatego też wzięto pod uwagę, że pomimo ograniczonej mobilności grupy kwasowej i grup zasadowych mogą one ze sobą oddziaływać w obrębie nie tylko jednego, ale dwóch lub kilku kompleksów i mogą tworzyć np. dwustronne kompleksy lub agregaty (**Rysunek 34 – E i F**). Jeżeli dwie cząsteczki, cząsteczka *a* i cząsteczka *b*, tego samego typu modyfikatora polarnego równocześnie tworzą kompleksy μ_a i μ_b z dwoma osobnymi centrami aktywnymi, to możliwe jest, że np. zasadowe grupy cząsteczki *a* będą chętniej tworzyć kompleks $\sigma_a + \mu_b$ niż trudny ze względów sterycznych kompleks $\sigma_a + \mu_a$ (**Rysunek 34 – F**). W takim przypadku, możliwe będzie uzyskanie znacznie silniejszych oddziaływań grup zasadowych na kompleks μ niż w przypadku rozpatrywania oddziaływań występujących wyłącznie w obrębie jednej cząsteczki modyfikatora polarnego.

4.3.1 Wpływ kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych na udziały struktur izomerycznych w łańcuchu polibutadienowym

Wszystkie kwasowo-zasadowe modyfikatory polarne przetestowane w niniejszej pracy wykazały silniejszy niż się spodziewano wpływ na tworzenie się struktur winylowych w łańcuchu polimerowym. Wpływ ten był znacznie silniejszy niż wpływ zastosowania wyłącznie SMT (**Tabela A11**), jako kwasowego modyfikatora polarnego umożliwiającego uzyskanie ~44% grup winylowych przy stężeniu SMT/BuLi = 1,75. Potwierdza to fakt destabilizacji kompleksu μ przez zasadową część związku kwasowo-zasadowego (kompleks σ - μ). Można, więc stwierdzić, że jak wykazał Halasa i inni⁶⁸ wpływ alkoholanów o różnej budowie chemicznej na zawartość grup winylowych w polibutadienie i poliizoprenie jest identyczny, to stosując kwasowo-zasadowy modyfikator polarny, zasadowa część destabilizuje kwasowy kompleks μ , w zbliżony sposób jak w przypadku mieszanych modyfikatorów polarnych.

Analiza wyników uzyskanych z ^1H NMR wykazała, że zastosowanie zarówno S-bDMAP (**Rysunek 34 – B**, **Rysunek 35 – A**, **Tabela A17**) jak i S-DMAEMAE (**Rysunek 34 – D**, **Rysunek 35 – B**, **Tabela A18**) umożliwiło uzyskanie bardzo zbliżonej zawartości struktur winylowych (~66-67%) w łańcuchu polibutadienu. Jednakże, aby uzyskać taką samą ilość struktur winylowych w przypadku S-bDMAP należało użyć stężenia wynoszącego S-bDMAP/BuLi = ~1,5, zaś w przypadku S-DMAEMAE stężenie większe niż S-DMAEMAE/BuLi > 4. Silniejsza promocja addycji (1,2) poprzez użycie S-bDMAP może być związana z faktem, że grupa kwasowa jest zlokalizowana bliżej grup zasadowych niż w przypadku S-DMAEMAE, tym samym można spodziewać się większej destabilizacji kompleksu μ . Ciekawy jest również fakt, że zastosowanie zmiennych stężeń zarówno S-bDMAP jak i S-DMAEMAE pozwoliło na uzyskanie bardzo zbliżonego stosunku *cis/trans*, który na podstawie analizy ATR-FT-IR był równy ~1,0 przy zawartości struktur winylowych powyżej ~30%. Poniżej tej wartości, stosunek *cis/trans* był większy (~1,1) co sugeruje delikatnie większą preferencję addycji (1,4) prowadzącą raczej do konfiguracji *cis* niż *trans*. Różnice w zastosowaniu omawianych amino-alkoholanów zostały również zaobserwowane w rozkładzie mas molowych, gdyż zastosowanie coraz większych stężeń S-bDMAP nie spowodowało jego poszerzenia ($M_w/M_n < 1,1$) tak jak w przypadku S-DMAEMAE, gdzie w zależności od zastosowanego stężenia rozkład mas molowych wynosił odpowiednio $1,1 < M_w/M_n < 1,35$ (**Tabela A17**, **Tabela A18**).

A**B**



Rysunek 35 Zależność między zawartością struktur izomerycznych butadienu a stosunkiem molowym kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych względem aktywnej części inicjatora (MOD/BuLi) (● – winył z ^1H NMR; ▲ – winył, ■ – *cis*, ◆ – *trans* z ATR-FT-IR)

Równoległe z amino-alkoholanami, przebadano wpływ etero-alkoholanu (S-DEGMEE) oraz amino-etero-alkoholanu (S-DMAEE) na zawartość struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym. Podobnie jak S-bDMAP i S-DMAEMA, zastosowanie S-DEGMEE (**Rysunek 34 – A, Rysunek 35 – C, Tabela A19**) a także S-DMAEE (**Rysunek 34 – C, Rysunek 35 – D, Tabela A20**) umożliwiło uzyskanie polibutadienu o dużej i bardzo zbliżonej ilości grup winylowych, gdzie stosując stężenia MOD/BuLi wynoszące odpowiednio 1,0 lub 2,5 uzyskano zawartość tych grup na poziomie ~55% i ~75%. Stosunek zawartości struktur izomerycznych *cis* oraz *trans* 1,4 butadienu w polimerze był identyczny jak w przypadku użycia amino-alkoholanów i wynosił ~1,0 powyżej i ~1,1 poniżej ~30% zawartości grup winylowych w polibutadienie (**Tabela A19, Tabela A20**). Dodatkowo, zastosowanie coraz wyższych stężeń etero-alkoholanu i amino-etero-alkoholanu spowodowało podwyższenie rozkładu mas molowych $1,1 < M_w/M_n < 1,34$.

Należy także zwrócić uwagę, że użycie coraz wyższych stężeń kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych spowodowało spadek konwersji reakcji. Co ciekawe, obserwując i analizując dane umieszczone w **tabelach A17 – A20**, można odnieść wrażenie, że w przypadku kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych determinujący wpływ na konwersję reakcji ma zastosowanie równomolowego stężenia (MOD/BuLi = ~1,0) modyfikatora polarnego względem centrum aktywnego. Powyżej stężenia MOD/BuLi > ~1,0 dochodzi często to gwałtownego spadku konwersji reakcji. Taka zależność może sugerować, że w momencie, gdy na jedno centrum aktywne polimeru przypada więcej niż jedna cząsteczka kwasowo-zasadowego modyfikatora polarnego, dochodzi do inhibicji reakcji polimeryzacji, tym samym obserwuje się gwałtowny spadek konwersji reakcji.

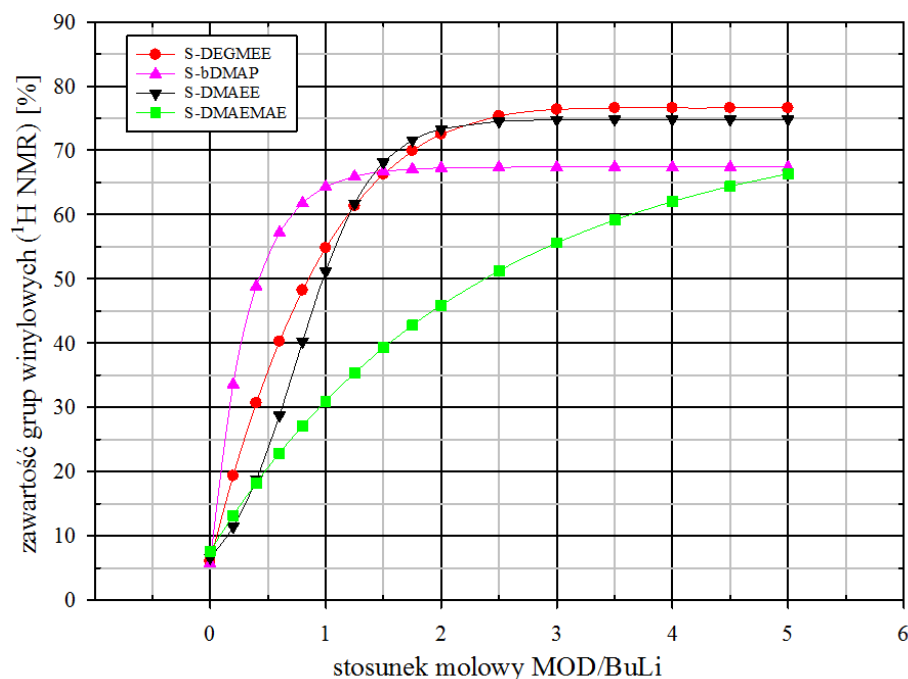
Porównano ze sobą wpływ przebadanych kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych, na zawartość struktur 1,2 butadienu w łańcuchu polimerowym w zależności od rosnącego stężenia MOD/BuLi. Otrzymane zależności zostały opisane jednym z dwóch równań matematycznych:

$$f = a - \frac{b}{(1+c \cdot x)^d} \quad (28)$$

lub

$$f = \frac{a}{1 + e^{\left(\frac{x-x_0}{b}\right)}} \quad (29)$$

gdzie, f odpowiada procentowej zawartości grup winylowych uzyskanych za pomocą analizy $^1\text{H NMR}$, x to stężenie MOD/BuLi wybranego modyfikatora polarnego, wyrażenia a, b, c, d , x_0 to stałe równania podane na **rysunku 36**.



		a	b	c	d	x_0	R^2
●	S-DEGMEE	0,7660	0,7060	$-2,53 \cdot 10^{-1}$	$-2,49 \cdot 10^{-1}$	-	0,992
▲	S-bDMAP	0,6740	0,6167	$-3,00 \cdot 10^{-4}$	$-1,00 \cdot 10^{-4}$	-	0,979
▼	S-DMAEE	0,7480	0,3216	-	-	$7,52 \cdot 10^{-1}$	0,993
■	S-DMAEMAE	0,7646	0,6887	$4,30 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-1}$	-	0,997

Rysunek 36 Modelowa zależność wpływu zmiennego stężenia MOD/BuLi na zawartość grup winylowych ($^1\text{H NMR}$) w polibutadienie (● – S-DEGMEE; ▲ – S-bDMAP, ▼ – S-DMAEE, ■ – S-DMAEMAE), wyznaczona na podstawie funkcji: $f=a-b/(1+c \cdot x)^{(1/d)}$ lub $f=a/(1+\exp(-(x-x_0)/b))$, gdzie f odpowiada zawartości grup winylowych

Na podstawie uzyskanych zależności (**Rysunek 36**) można stwierdzić, że największy wpływ na zawartość struktur 1,2 butadienu w łańcuchu polimerowym spośród wszystkich przebadanych związków kwasowo-zasadowych ma $S\text{-DEGMEE} = S\text{-DMAEE} > S\text{-bDMAP} = S\text{-DMAEMA}$. Taki szereg obowiązuje wyłącznie wtedy, gdy weźmiemy pod uwagę tylko maksymalną zawartość struktur winylowych i najwyższe stężenie modyfikatora polarnego ($\text{MOD}/\text{BuLi} = 5,0$). Analogicznie jak dla poprzednio omawianych zasadowych, kwasowych i mieszanych modyfikatorów polarnych, poziom interakcji związków kwasowo-zasadowych z centrum aktywnym polimeru zależy od jego rodzaju i stężenia. Często związki wykazują dużo wyższy poziom interakcji przy niskich stężeniach ($S\text{-bDMAP}$) modyfikatora polarnego niż przy wysokich. Dlatego też można z przekonaniem stwierdzić, że dla $\text{MOD}/\text{BuLi} = 5,0$ poziom interakcji z centrum aktywnym dla $S\text{-bDMAP}$ i $S\text{-DMAEMA}$ jest identyczny. Analizując jednak przebieg zależności stężenia modyfikatora polarnego od zawartości grup winylowych w polimerze (**Rysunek 36**) można odnieść wrażenie, że w rzeczywistości poziom interakcji $S\text{-bDMAP}$ i $S\text{-DMAEMA}$ jest zupełnie różny. Szeregując kwasowo-zasadowe modyfikatory polarne w zależności od siły promocji addycji (1,2) przy stężeniu $\text{MOD}/\text{BuLi} = 1,0$ uzyskamy zupełnie inny rezultat: $S\text{-bDMAP} > S\text{-DEGMEE} > S\text{-DMAEE} > S\text{-DMAEMA}$.

4.3.2 Wpływ kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych na rozkład diad w łańcuchu polibutadienowym

Zastosowanie rosnących stężeń kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych, w analogiczny sposób jak inne rodzaje modyfikatorów polarnych, spowodowało wzrost zawartości diad V-V oraz spadek zawartości diad C-(1,4) i T-(1,4). Użycie bardzo niskich stężeń kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych nie spowodowało charakterystycznego wzrostu w zawartości diad T-(1,4) oraz spadku diad V-V, tak jak to obserwowano dla wybranych modyfikatorów polarnych z grupy zasadowej (np. TMEDA, DMPIP, DTP), kwasowej (SMT) i mieszanej (SMT/TMEDA). Przy bardzo zbliżonej zawartości grup winylowych w polimerze, obliczonej na podstawie analizy ^{13}C NMR, wynoszącej odpowiednio: 54,2% dla S-DEGMEE, 56,8% dla S-bDMAP oraz 53,4% dla S-DMAEE, rozkłady diad C-V (7,5 – 8,1%), T-V (8,3 – 8,8%), V-C (4,9 – 6,6%) oraz V-T (9,9 – 11,3%) były bardzo zbliżone (**Rysunek 37**). Analogiczna sytuacja miała miejsce w przypadku, gdy odpowiednie stężenia S-DMAEE oraz S-DMAEAME umożliwiły uzyskanie ~11,5% grup winylowych w polibutadienie, wtedy również uzyskano zbliżone zawartości diad struktur izomerycznych: C-V (4,8 – 5,1%), T-V (5,5 – 5,9%), V-C (3,2 – 4,4%) oraz V-T (6,6 – 7,1%).

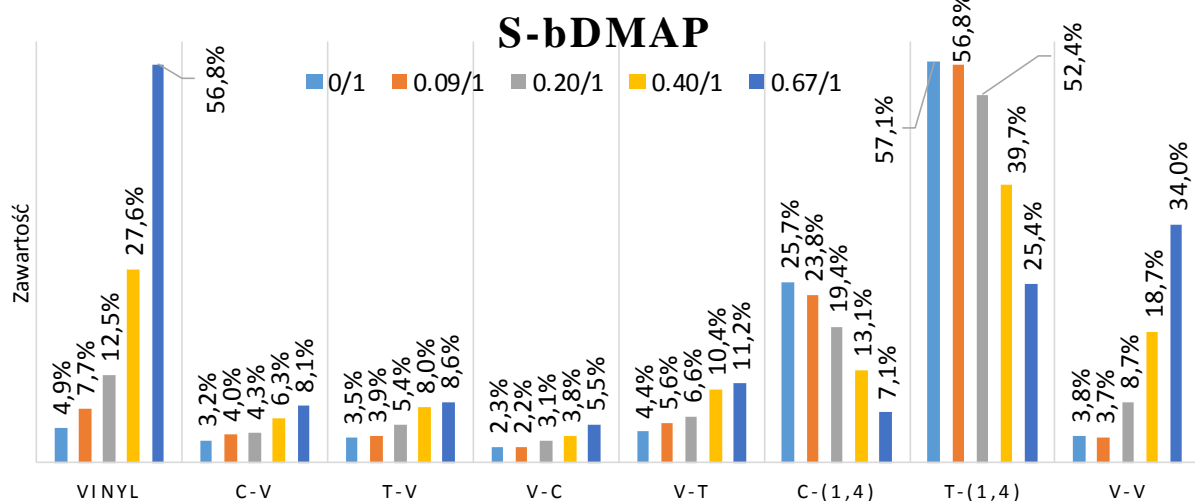
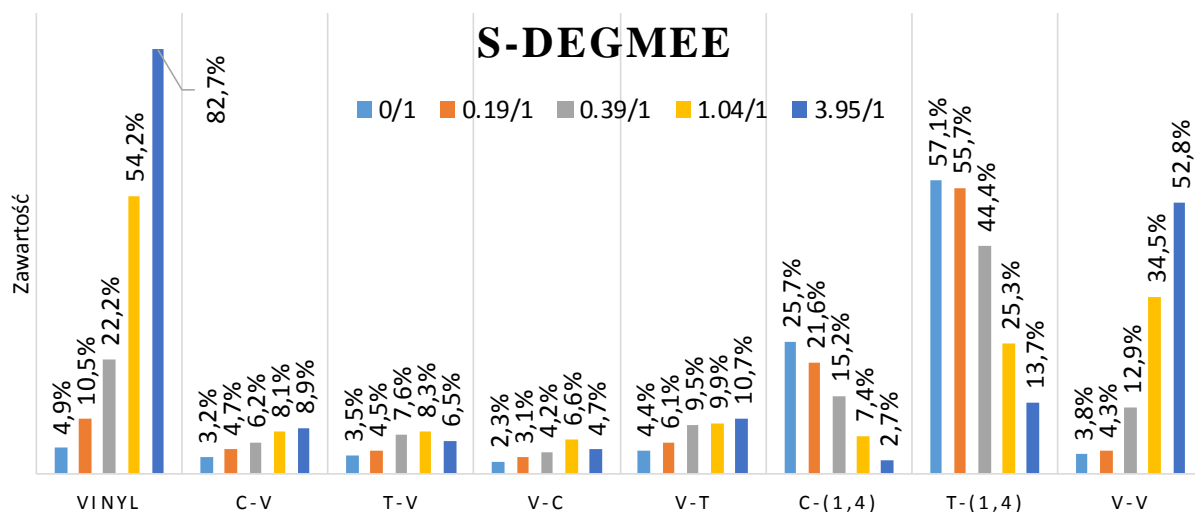
Rozkład diad C-V, T-V, V-C oraz V-T w zależności od rosnącej ilości grup winylowych w łańcuchu polimerowym wydaje się być bardzo zbliżony dla każdego kwasowo-zasadowego modyfikatora polarnego. Niemniej jednak, można dostrzec pewne subtelne różnice. Formowanie się diad T-V jest bardzo analogiczne do formowania się diad C-V, jednakże wyłącznie do osiągnięcia ~55% grup winylowych, gdyż powyżej tej wartości, udział diad T-V maleje w stosunku do zawartości diad C-V (S-DEGMEE, S-DMAEE, S-DMAEAME). Taka tendencja jest zupełnie odwrotna niż w przypadku zastosowania modyfikatorów innego typu, gdzie zawsze obserwowano tendencję do tworzenia się diad T-V.

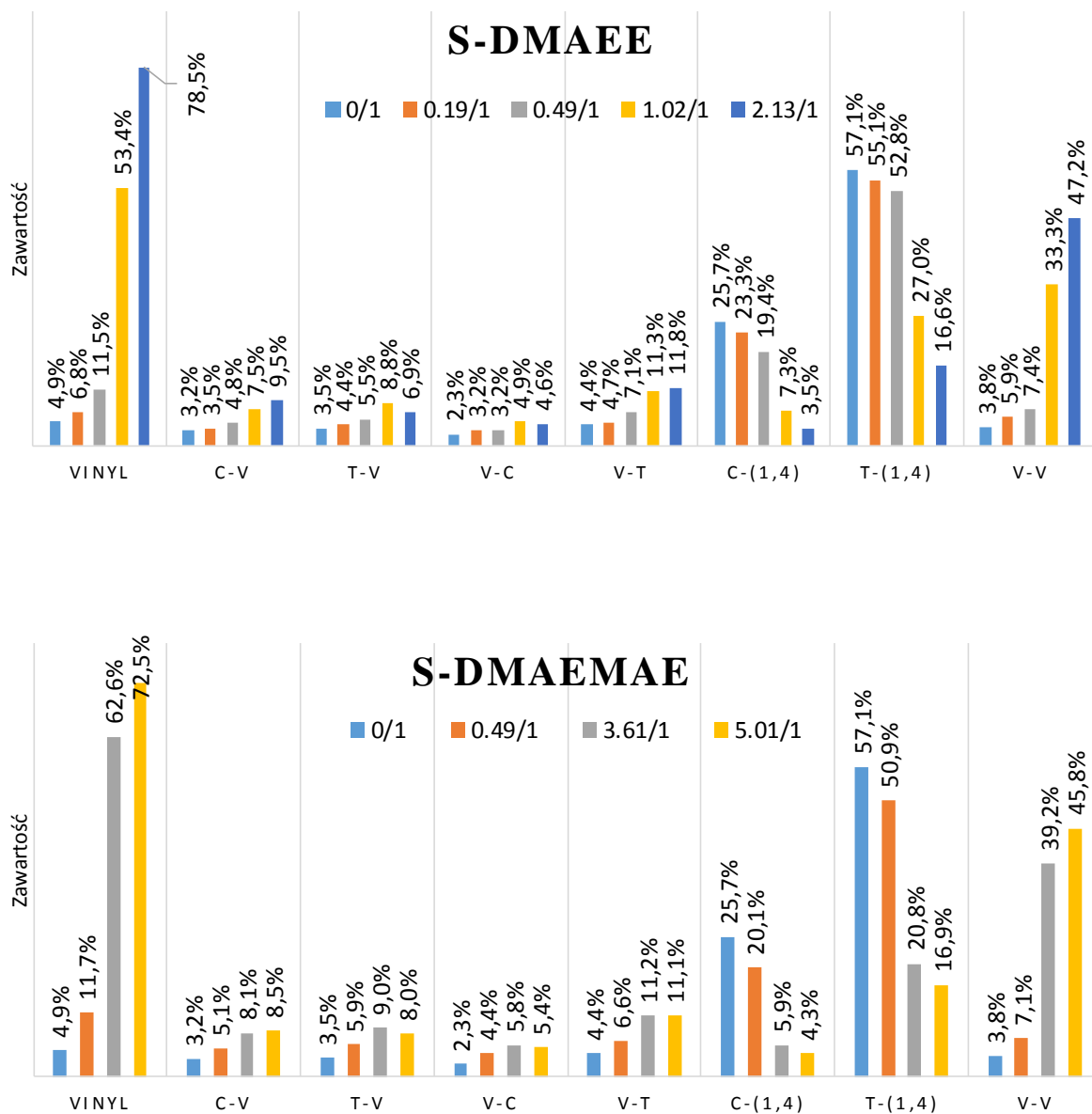
Uzyskano również zupełnie inną charakterystykę tworzenia się diad typu V-C. Największy udział diad V-C obserwowano dla S-DEGMEE (~6,5%), następnie dla S-DMAEAME (~5,5%) oraz zbliżoną (~5%) dla S-bDMAP oraz S-DMAEE. Jednakże dla zawartości grup winylowych mniejszej niż ~12% zastosowanie S-DMAEAME umożliwiło uzyskanie o około ~1,5% większej zawartości diad V-C niż inne kwasowo-zasadowe modyfikatory polarne.

Zawartość diad V-T jest niemal dwukrotnie większa niż diad V-C, niezależnie od zawartości struktur izomerycznych 1,2 butadienu w łańcuchu polimerowym, oraz stanowi najczęściej

formowany rodzaj diady, która jest zbudowana z grupy winylowej i dowolnej jednostki izomerycznej 1,4 butadienu.

Dokładna analiza ^{13}C NMR częściowo potwierdziła informacje, że zastosowanie kwasowych modyfikatorów polarnych w trakcie polimeryzacji anionowej 1,3-butadienu, niezależnie od ich budowy chemicznej, prowadzi do uzyskania polibutadienu o bardzo zbliżonej mikrostrukturze.





Rysunek 37 Rozkład diad struktur izomerycznych butadienu oraz zawartości grup winylowych w polibutadiene w zależności od rodzaju i stężeń kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych

4.4 Wpływ rodzaju kompleksu typu σ , μ , $\sigma + \mu$ oraz $\sigma-\mu$ na udziały i rozmieszczenie struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym

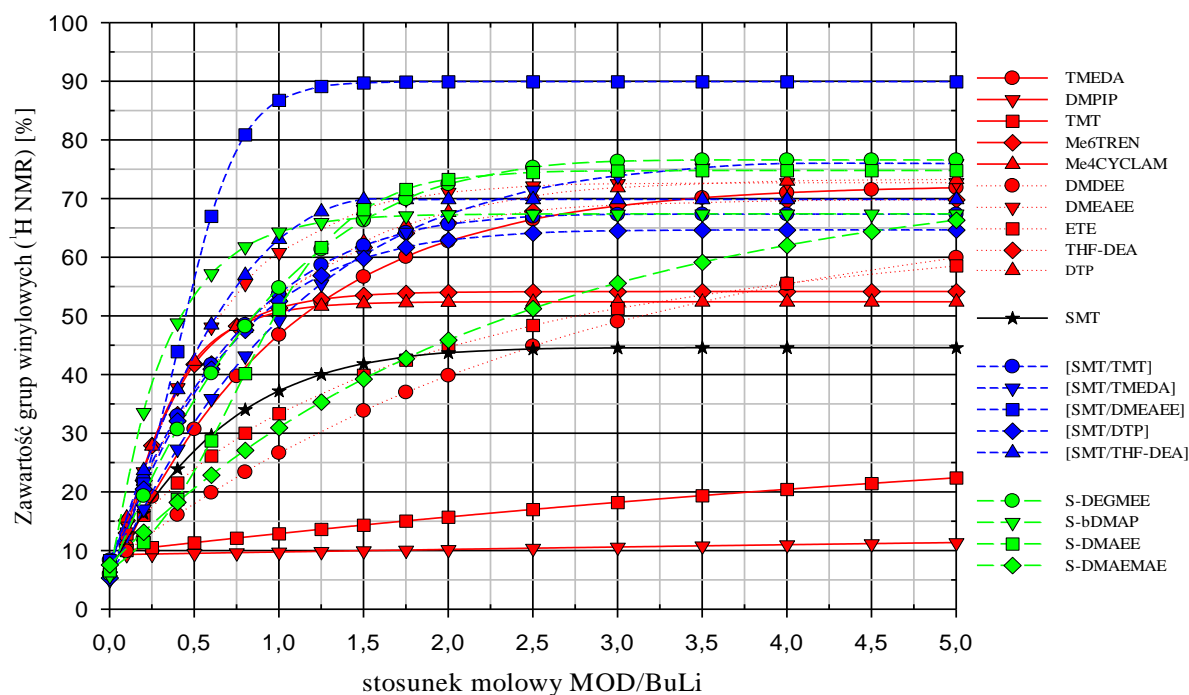
Dotychczas porównywano i analizowano wpływ modyfikatorów polarnych na zawartość i rozmieszczenie struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym wyłącznie w obrębie tego samego typu modyfikatora polarnego, tworzącego jeden z czterech rodzajów omawianych kompleksów z centrum aktywnym (**Rysunek 14**). W zależności od rodzaju zastosowanego modyfikatora polarnego zostały wyróżnione kompleksy typu σ (zasady Lewisa), μ (kwasy Lewisa), $\sigma + \mu$ (mieszanina kwasu i zasady Lewisa) oraz $\sigma-\mu$ (związki kwasowo-zasadowe). Prowadząc analizę wpływu zmiennego stężenia modyfikatora polarnego na zawartość i rozmieszczenie struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym doszukiwano się indywidualnego i charakterystycznego wpływu poszczególnych modyfikatorów polarnych z obrębu danej grupy na mikrostrukturę polibutadienu.

Zastosowanie łącznie dwudziestu modyfikatorów polarnych o zmiennych stężeniach w trakcie polimeryzacji anionowej butadienu dostarczyło pokaźnej ilości danych eksperymentalnych i analitycznych. Poprzez zestawienie ze sobą większości uzyskanych wyników zaobserwowano bardzo charakterystyczne i znaczące cechy wspólne wpływu na mikrostrukturę polibutadienu rodzaju kompleksu (σ , μ , $\sigma + \mu$, $\sigma-\mu$) jaki tworzą modyfikatory polarne z centrum aktywnym polimeryzacji.

4.4.1 Wpływ rodzaju kompleksu typu σ , μ , $\sigma + \mu$ oraz $\sigma-\mu$ na udziały struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym

W celu przeprowadzenia globalnej analizy wpływu rodzaju kompleksu na zawartość i rozmieszczenie struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym, na **rysunku 38** zebrano, i porównano wpływ zmiennego stężenia modyfikatora polarnego na zawartość struktur winylowych w polibutadienie. Niestety, na podstawie uzyskanych wykresów nie można jednoznacznie stwierdzić, czy istnieje bezpośrednie powiązanie między rodzajem kompleksu, jaki tworzą modyfikatory polarne z centrum aktywnym a zawartością struktur winylowych w łańcuchu polibutadienu. Każdy rodzaj kompleksu umożliwia sterowanie zawartością struktur winylowych w polimerze w tak szerokim spektrum, że granice i obszary wpływu danego rodzaju kompleksu nakładają się między różnymi typami modyfikatorów polarnych. Należy mieć także na uwadze fakt, że wybrane modyfikatory polarne wykazują bardzo dużą interakcję z centrum aktywnym i tym samym mają znaczący wpływ na formowanie się struktur 1,2 w polimerze przy stosunkowo niskim stężeniu MOD/BuLi, a inne modyfikatory

polarne wykazują podobną interakcję ale przy stosunkowo wysokim stężeniu MOD/BuLi, nawet jeżeli te dwa modyfikatory należą do tej samej grupy chemicznej.



Rysunek 38 Porównanie wpływu zmiennego stężenia modyfikatorów zasadowych (czerwony), kwasowego (czarny), mieszanych (niebieski) oraz kwasowo-zasadowych (zielony) na zawartość struktur winylowych w polibutadienie

Dlatego też należało się zastanowić w jaki sposób dokonać odpowiedniej klasyfikacji (hierarchizacji) modyfikatorów polarnych, aby móc w odpowiedni sposób określić, który rodzaj kompleksu w bardziej znaczącym lub mniejszym stopniu wpływa na tworzenie się struktur winylowych w łańcuchu polimerowym. W tym celu obliczono zawartość grup winylowych w polimerze dla stężenia MOD/BuLi = 1 oraz MOD/BuLi = 5 (**Tabela 14**). Do obliczenia zawartości grup winylowych wykorzystano matematyczne modele (**Rysunek 18**, **Rysunek 22**, **Rysunek 32**, **Rysunek 36**) opisujące wpływ zmiennego stężenia MOD/BuLi na zawartość struktur winylowych w polibutadienie, Oddzielnie dla każdego stężenia MOD/BuLi uzyskane wyniki uszeregowano w zależności od obliczonej zawartości grup winylowych, a następnie ustalono, który rodzaj kompleksu wykazuje najsilniejszą promocję addycji (1,2). W tym celu w **tabeli 14** kolorem ciemnoszarym i szarym zaznaczono pola, które wskazują, że dla danego rodzaju kompleksu występuje najwyższa zawartość grup winylowych po raz pierwszy (ciemnoszary) lub po raz drugi (szary) w szeregu. Dokonanie takiej selekcji dla dwóch zupełnie różnych stężeń MOD/BuLi oraz rozpatrywanie pierwszej i drugiej selekcji wpływu

modyfikatora polarnego na tworzenie się grup winylowych, pozwala stwierdzić, że siła wpływu rodzaju kompleksu na tworzenie się struktur winylowych w trakcie anionowej polimeryzacji butadienu maleje wraz z następującym szeregiem $\sigma+\mu > \sigma-\mu > \sigma > \mu$. Należy zwrócić uwagę, że taki szereg został uzyskany zarówno dla wysokiego (MOD/BuLi = 5) jak i niskiego (MOD/BuLi = 1) stężenia modyfikatora polarnego.

Największe zróżnicowanie na wpływ zmiennego stężenia modyfikatorów polarnych wykazuje zawartość grup winylowych (**Rysunek 38**). Niemniej jednak, jak to omawiano we wcześniejszym etapie pracy, zaobserwowano także bardzo znaczące różnice we wpływie zmiennego stężenia MOD/BuLi na zawartość struktur izomerycznych *cis* oraz *trans* 1,4-butadienu. Zawartość tych dwóch struktur izomerycznych butadienu wyrażono w postaci stosunku *cis/trans* i wykreślono w zależności od zawartości struktury winylowej (**Rysunek 39**). Na podstawie uzyskanych zależności przedstawionych na **rysunku 39** można potwierdzić wcześniej podane informacje, że rodzaj modyfikatora polarnego oraz rodzaj kompleksu, jaki tworzy modyfikator z centrum aktywnym może mieć znaczący wpływ na stosunek *cis/trans* poprzez wpływ na zjawisko izomeryzacji zdelokalizowanego anionu polibutadienyłowego (**Rysunek 12**). Wraz ze wzrostem stężenia MOD/BuLi i odpowiednim wzrostem zawartości grup winylowych w polimerze obserwuje się ogólny spadek stosunku *cis/trans*, co świadczy o tym, że wraz z większą częstotliwością występowania addycji (1,2), addycja (1,4) prowadząca do konfiguracji *trans* jest bardziej preferowana. Co ciekawe, zastosowanie rosnących stężeń wybranych zasadowych i mieszanych modyfikatorów polarnych (THF-DEA, DTP, ETE, [SMT/TMT], [SMT/THF-DEA], [SMT/DTP]) oraz wszystkich związków kwasowo-zasadowych, powoduje początkowy spadek stosunku *cis/trans*, do zawartości grup winylowych ~40%, a następnie jego wzrost. Niemniej jednak, zastosowanie szeregu różnych zasad Lewisa tworzących kompleks typu σ , umożliwiło uzyskanie polibutadienu z najniższą zawartością stosunku *cis/trans*, w przeciwieństwie do zastosowania związków kwasowo-zasadowych tworzących kompleks typu $\sigma-\mu$, które umożliwiły uzyskanie najwyższego stosunku *cis/trans*, niezależnie od zastosowanego przykładu modyfikatora polarnego. Zastosowanie mieszanych modyfikatorów polarnych oraz kwasu Lewisa, tworzących odpowiednio kompleksy $\sigma+\mu$ oraz μ z centrum aktywnym, umożliwiło uzyskanie bardzo zbliżonych zawartości struktur izomerycznych *cis* oraz *trans*-1,4 butadienu. Średnia wartość stosunku *cis/trans* była większa niż przy zastosowaniu zasad Lewisa a mniejsza niż w przypadku zastosowania związków kwasowo-zasadowych.

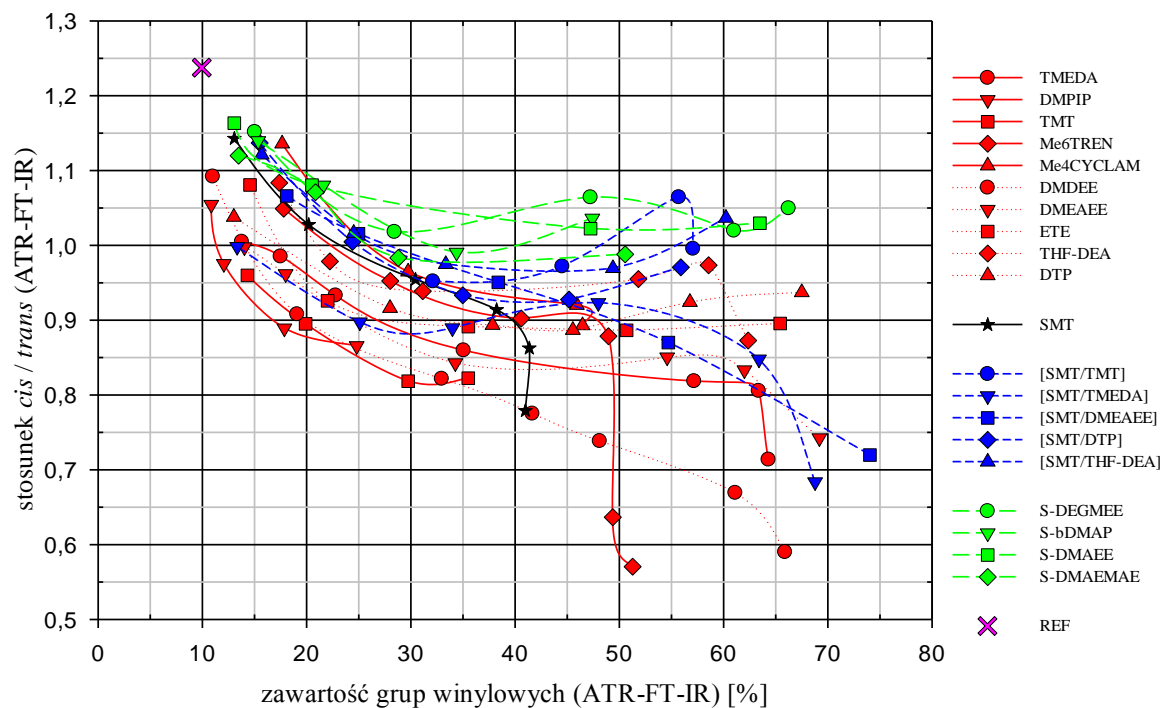
Tabela 14 Obliczona zawartość grup winylowych w polibutadienie dla stosunków MOD/BuLi wynoszących 1:1 oraz 5:1

Modyfikator polarny	MOD/BuLi	winył [%]	Kompleks	Modyfikator polarny	MOD/BuLi	winył [%]	Kompleks
DMPIP	1	10	σ	DMPIP	5	11	σ
TMT	1	13	σ	TMT	5	22	σ
DMDEE	1	27	σ	SMT	5	45	μ
S-DMAEMAE	1	31	σ - μ	Me ₄ CYCLAM	5	52	σ
ETE	1	33	σ	Me ₆ TREN	5	54	σ
SMT	1	37	μ	ETE	5	59	σ
TMEDA	1	47	σ	DMDEE	5	60	σ
[SMT/TMEDA]	1	49	σ + μ	S-DMAEMAE	5	64	σ - μ
Me ₄ CYCLAM	1		σ	SMT/DTP	5	65	σ + μ
S-DMAEE	1	51	σ - μ	[SMT/TMT]	5	67	σ + μ
Me ₆ TREN	1		σ	S-bDMAP	5		σ - μ
[SMT/DTP]	1		σ + μ	THF-DEA	5		σ
DTP	1	53	σ	[SMT/THF-DEA]	5	70	σ + μ
THF-DEA	1		σ	TMEDA	5	72	σ
[SMT/TMT]	1	54	σ + μ	DMEAEE	5		σ
S-DEGMEE	1	55	σ - μ	DTP	5	73	σ
DMEAEE	1	61	σ	S-DMAEE	5	75	σ - μ
[SMT/THF-DEA]	1	63	σ + μ	[SMT/TMEDA]	5	76	σ + μ
S-bDMAP	1	64	σ - μ	S-DEGMEE	5	77	σ - μ
[SMT/DMEAEE]	1	87	σ + μ	[SMT/DMEAEE]	5	90	σ + μ

Analizując uzyskane wyniki pod uwagę wzięto dwa skrajne obszary, gdzie zawartość struktur winylowych w polimerze wynosiła ~20-30% oraz ~50-60% (**Rysunek 39**). Zarówno w jednym jak i w drugim obszarze, wartość stosunku *cis/trans* była najwyższa przy zastosowaniu modyfikatorów tworzących kompleksy σ - μ a najniższa dla modyfikatorów tworzących kompleksy σ z centrum aktywnym polimeryzacji anionowej. Zaobserwowano również, że tylko dla niektórych modyfikatorów polarnych (SMT, Me₆TREN, TMEDA, [SMT/TMT], [SMT/TMEDA], [SMT/DMEAEE]) dalszy wzrost stężenia modyfikatora

powyżej tzw. obszaru *plateau* struktur winylowych powoduje spontaniczny spadek w stosunku *cis/trans*. Taka obserwacja ma na tyle duże znaczenie, że często w praktyce chcąc uzyskać polibutadien lub kopolimer styrenu i butadienu o podwyższonej zawartości grup winylowych, dobiera się takie stężenie MOD/BuLi, aby obszar roboczy przypadął na obszar *plateau*, gdyż pomaga to uniknąć błędów czysto praktycznych i ułatwia kontrolę procesu produkcyjnego. Na podstawie uzyskanych wyników można jednak stwierdzić, że zawsze należy wziąć pod uwagę możliwość wpływu modyfikatora polarnego nie tylko na zawartość grup winylowych, a także na stosunek *cis/trans*.

Na podstawie przytoczonego w części literaturowej (**Rozdział 2.3.3**) mechanizmu anionowej polimeryzacji dienów (**Rysunek 11**), należałoby się także zastanowić nad rolą rodzaju kompleksu w tworzeniu się struktur izomerycznych *cis* oraz *trans*-1,4 butadienu oraz struktur 1,2. Bez wątplenia można stwierdzić, że obecność modyfikatorów polarnych w znaczącym stopniu zmienia rozkład gęstości elektronowej w zdelokalizowanym anionie polibutadienyłowym w kierunku atomu γ , który odpowiedzialny jest za powstawanie grup 1,2. Jak podaje Gerbert¹⁶² i Wosfold¹⁶³ powstawanie jednostki izomerycznej 1,4 butadienu o konfiguracji *cis* lub *trans* jest spowodowane wyłącznie szybkością propagacji (k_p), która konkuruje z szybkością izomeryzacji (k_{izo}) zdelokalizowanego anionu polibutadienyłowego z konfiguracji *cis* do konfiguracji *trans* (**Rysunek 12**). Dlatego też można stwierdzić, że propagacja w polimeryzacjach przeprowadzonych w obecności modyfikatorów polarnych umożliwiających uzyskanie stosunkowo wysokiej wartości stosunku *cis/trans* będzie zachodzić odpowiednio szybciej niż izomeryzacja *cis* do *trans*. W przypadku modyfikatorów umożliwiających uzyskanie dużej ilości struktur *trans*-1,4 butadienu obserwuje się, że $k_{izo} \gg k_p$.

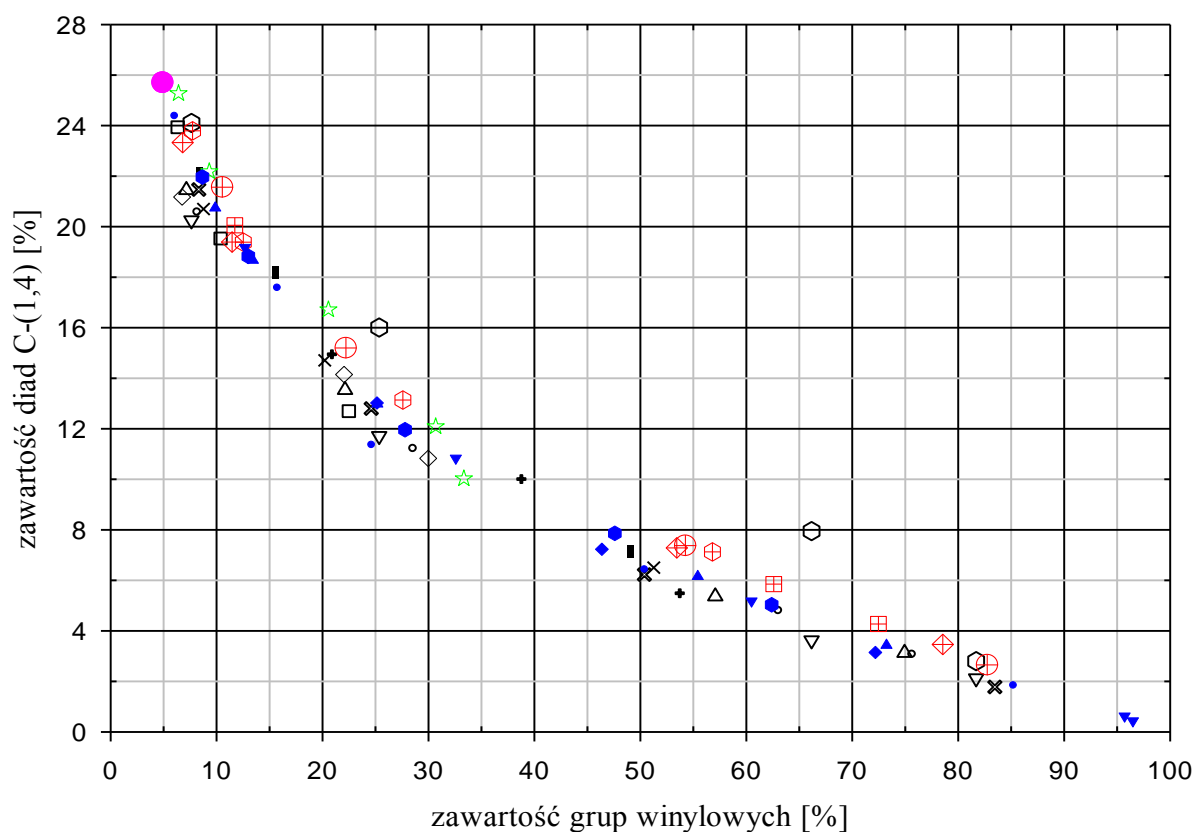


Zawartość grup winylowych	Stosunek <i>cis/trans</i>			
	kompleks σ - μ	kompleks σ + μ	kompleks σ	kompleks μ
~20 – 30%	0,98 – 1,05	0,90 – 1,00	0,80 – 1,00	0,95 – 1,05
~50 – 60%	1,00 – 1,05	0,90 – 1,05	0,55 – 0,95	-

Rysunek 39 Zależność stosunku *cis/trans* od zawartości grup winylowych w polimerze i rodzaju modyfikatora polarnego (legenda: kolor czerwony – modyfikatory zasadowe, kolor czarny – modyfikator kwasowy, kolor niebieski – modyfikatory mieszane, kolor zielony – modyfikatory kwasowo-zasadowe)

4.4.2 Wpływ rodzaju kompleksu typu σ , μ , $\sigma + \mu$ oraz σ - μ na rozkład diad w łańcuchu polibutadienowym

Mając na uwadze rodzaj kompleksu, dokonano analizy wpływu zmiennych stężeń MOD/BuLi na rozmieszczenie struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym na poziomie diad. W tym celu, wykreślono obliczone na podstawie ^{13}C NMR zawartości diad: C-V, T-V, V-C, V-T, C-(1,4), T-(1,4) oraz V-V w zależności od obliczonej zawartości grup winylowych (^{13}C NMR) w polimerze.

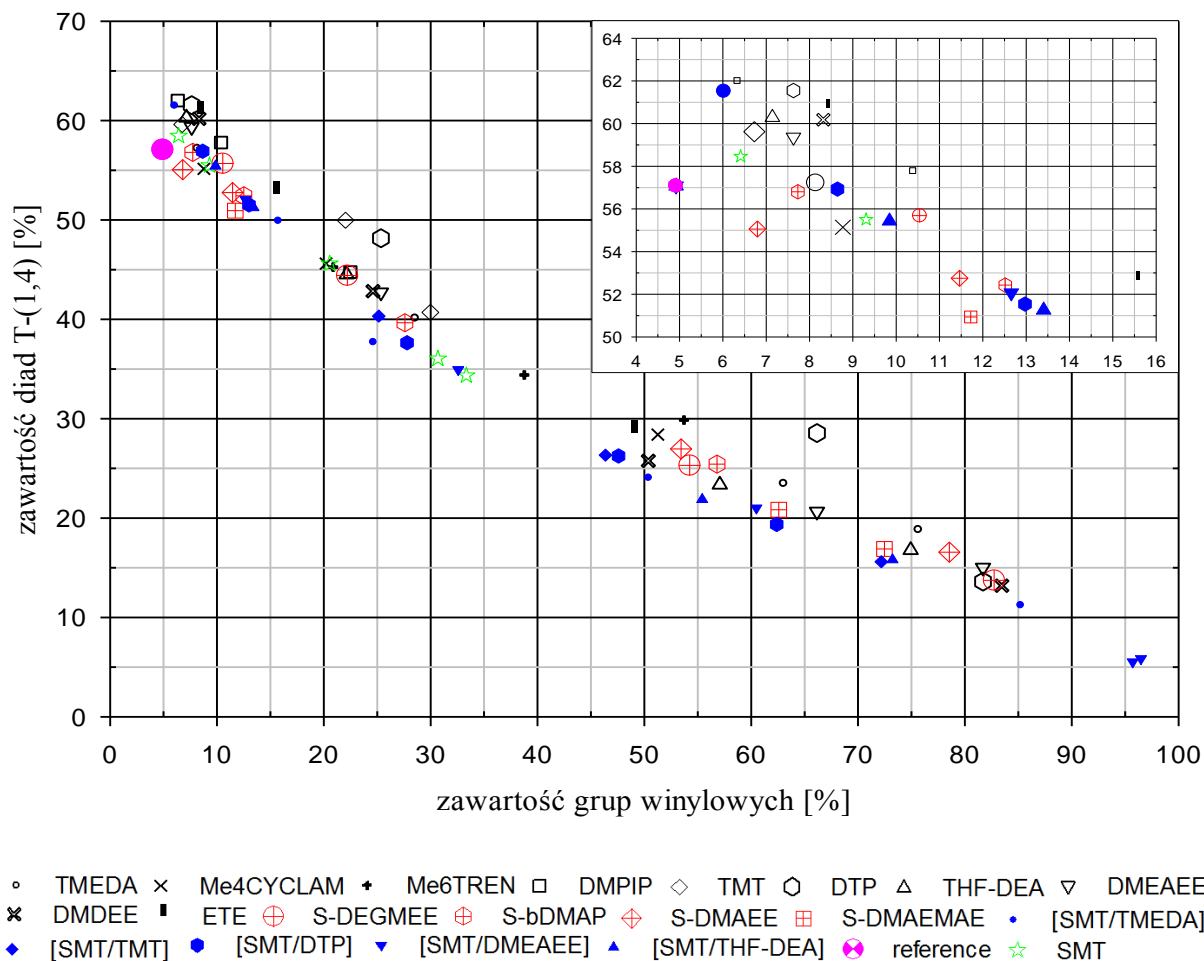


◦ TMEDA × Me4CYCLAM + Me6TREN □ DMPiP ◇ TMT ◊ DTP △ THF-DEA ▽ DMEAEe
 ✕ DMDEE ■ ETE ⊕ S-DEGMEE ⊕ S-bDMAP ⊕ S-DMAEE ⊕ S-DMAEMAE • [SMT/TMEDA]
 ◆ [SMT/TMT] ● [SMT/DTP] ▼ [SMT/DMEAEe] ▲ [SMT/THF-DEA] ● reference ☆ SMT

Rysunek 40 Wpływ modyfikatorów polarnych na rozkład diad C-(1,4) w zależności od zawartości grup winylowych w polimerze

Jako że wzrost stężenia MOD/BuLi prowadzi do większej interakcji modyfikatora polarnego z centrum aktywnym, obserwuje się znaczący wzrost zawartości grup winylowych w polibutadienie. Podwyższenie zaś zawartości grup winylowych związane jest z większym prawdopodobieństwem zachodzenia addycji (1,2) niż addycji (1,4), dlatego też zaobserwowano

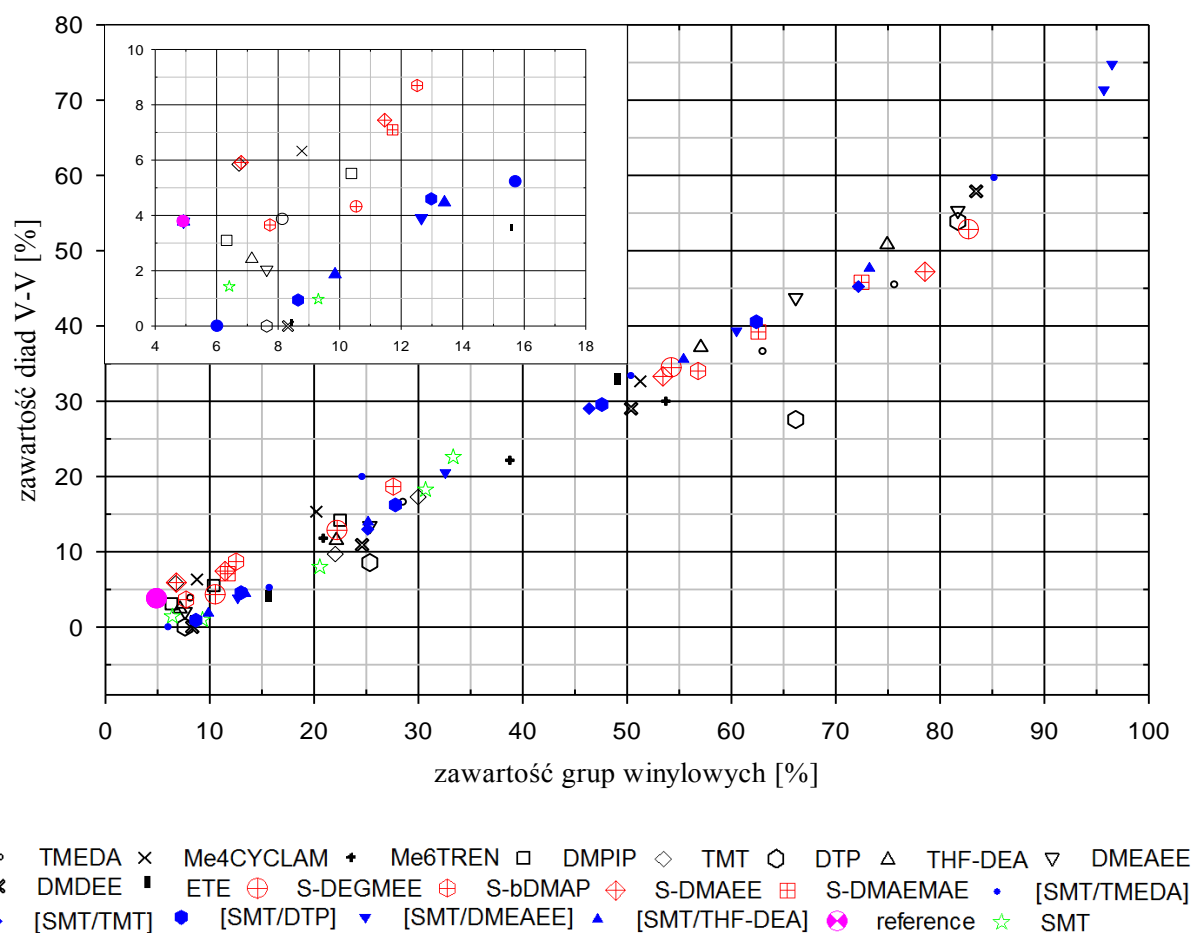
większą częstotliwość addycji (1,2) do (1,2) oraz (1,4) do (1,2) a mniejszą częstotliwość addycji (1,2) do (1,4) i (1,4) do (1,4). Takie zróżnicowanie w częstotliwości i preferencji addycji ma bezpośredni wpływ na rozmieszczenie struktur izomerycznych butadienu na poziomie rozkładu sekwencji parzystych i nieparzystych.



Rysunek 41 Wpływ modyfikatorów polarnych na rozkład diad T-(1,4) w zależności od zawartości grup winylowych w polimerze

Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości struktur winylowych, zawartość diad C-(1,4) (**Rysunek 40, Tabela A21**) oraz T-(1,4) (**Rysunek 41, Tabela A21**) maleje. Niemniej jednak nie zaobserwowano znaczących odstępstw w tworzeniu się diad C-(1,4) oraz T-(1,4) w zależności od zastosowanego rodzaju kompleksu. W zależności od zawartości grup winylowych rozkład diad C-(1,4) oraz T-(1,4) waha się w obrębie $\pm 2\%$ niezależnie od rodzaju modyfikatora polarnego oraz rodzaju zastosowanego kompleksu. Jedynie użycie DTP (kompleks σ) spowodowało $\sim 5\%$ większą zawartość diad C-(1,4) i T-(1,4) niż inne zastosowane modyfikatory polarne. Ponownie należy zwrócić uwagę, że dla wybranych zasad

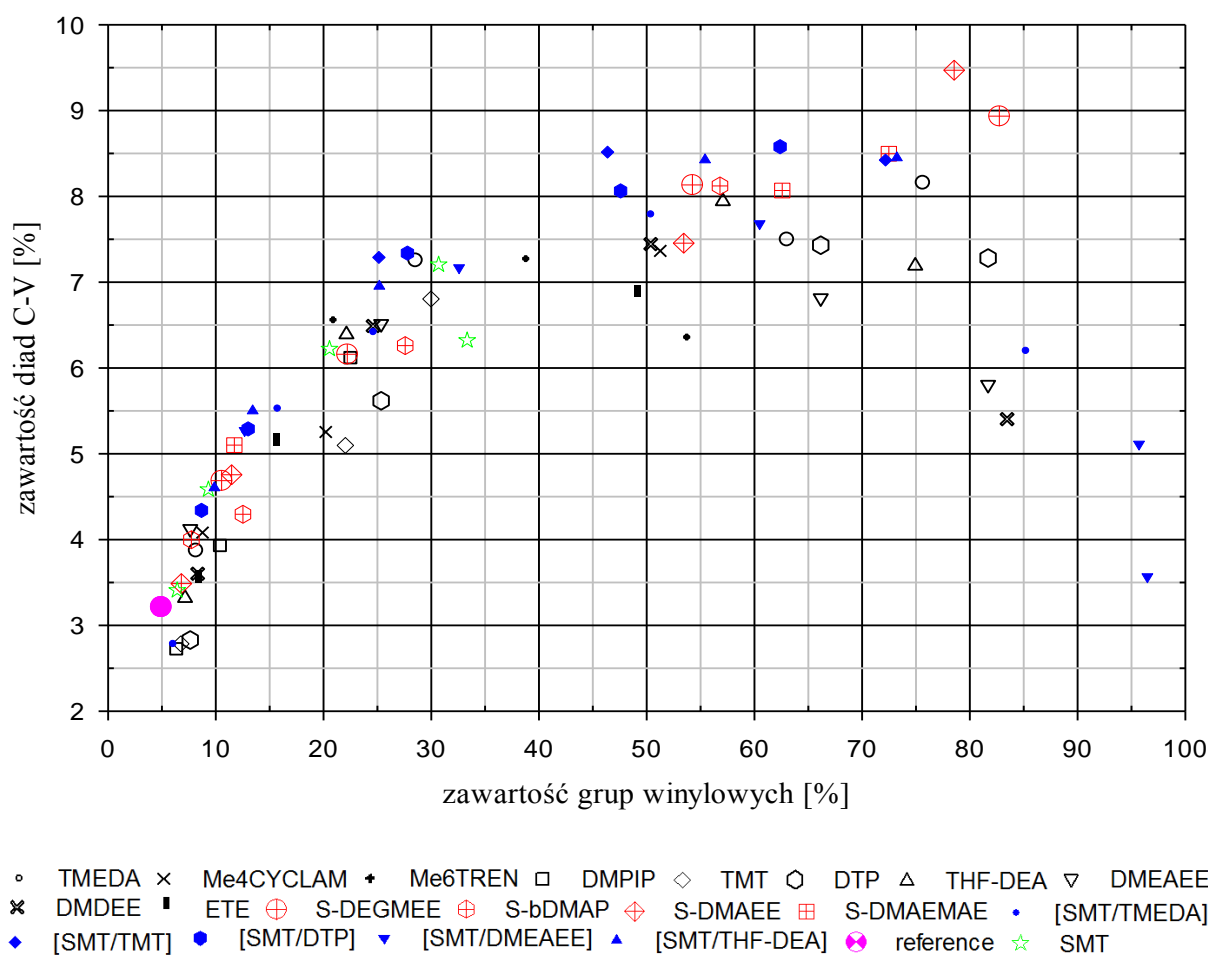
Lewisa (kompleks σ), kwasu Lewisa (kompleks μ) i mieszanin kwasu – zasady Lewisa (kompleks $\sigma+\mu$), poniżej $\sim 10\%$ zawartości grup winylowych zaobserwowano około 5% wzrost zawartości diad T-(1,4) w porównaniu z próbką referencyjną (**Rysunek 41** – powiększony obszar). Zależność ta nie została jednak zaobserwowana, gdy zastosowano związki kwasowo-zasadowe tworzące kompleks typu $\sigma-\mu$ z centrum aktywnym.



Rysunek 42 Wpływ modyfikatorów polarnych na rozkład diad V-V w zależności od zawartości grup winylowych w polimerze

Dane zebrane na **rysunku 40** i **41** wskazują, że zawartość diad T-(1,4) jest ~ 3 krotnie większa niż zawartość diad C-(1,4) dla $\sim 20\%$ zawartości grup winylowych w polimerze, i ~ 5 krotnie większa, gdy zawartość grup winylowych przekracza 80% . Zwiększanie się przewagi zawartości diad T-(1,4) nad C-(1,4) wraz z rosnącą zawartością grup winylowych w polimerze, ponownie potwierdza, że w przypadku anionowej polimeryzacji butadienu częściej dochodzi do addycji (1,4) prowadzącej do stabilniejszej termodynamicznie konfiguracji *trans* niż *cis*, niemniej jednak jest to także związane ze stopniem agregacji centrów aktywnych⁹⁶.

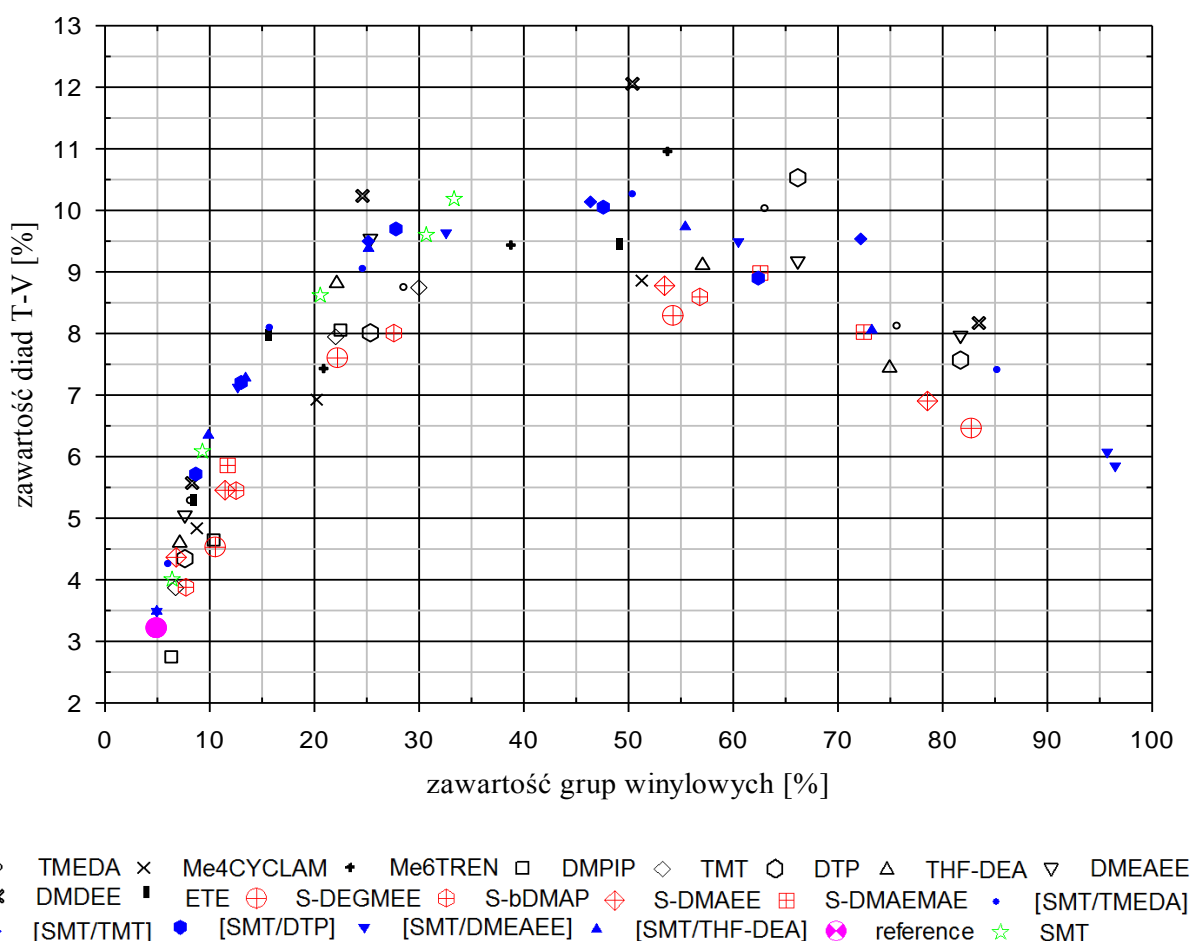
Zawartość diady V-V (**Rysunek 42, Tabela A21**) wykazała trend rosnący wraz ze wzrostem zawartości grup winylowych w polimerze. Jako że zastosowanie kompleksów σ , μ oraz $\sigma+\mu$, przy zawartości grup winylowych $< 10\%$, spowodowało wzrost zawartości diad T-(1,4), zaobserwowano równoczesny spadek zawartości diad V-V. W porównaniu z próbką odniesienia, zawartość diad V-V malała nawet do 0% (DMDEE, DTP, [SMT/TMEDA]). Ponownie, zastosowanie kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych spowodowało odstępstwo od zaobserwowanej reguły, gdzie użycie kompleksów $\sigma-\mu$ spowodowało jedynie wzrost zawartości diad V-V (**Rysunek 42** – powiększony obszar). Jako że, użycie DTP spowodowało większą zawartość diad C-(1,4) oraz T-(1,4), zaobserwowano również do 10% niższą zawartość diad V-V niż w przypadku użycia reszty modyfikatorów polarnych.



Rysunek 43 Wpływ modyfikatorów polarnych na rozkład diad C-V w zależności od zawartości grup winylowych w polimerze

Bardzo interesujący wpływ zmiennego stężenia modyfikatora polarnego został zarejestrowany dla formowania się diad C-V (**Rysunek 43, Tabela A21**). W porównaniu z próbką odniesienia,

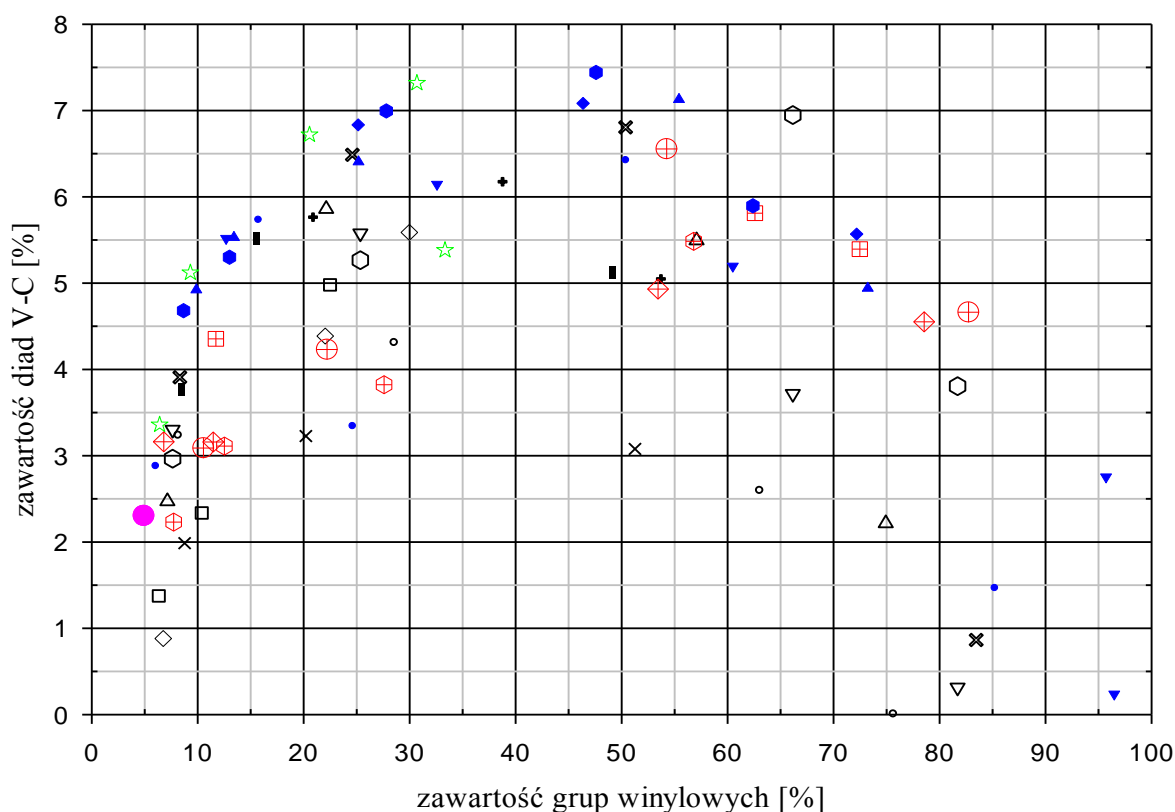
zastosowanie najniższych stężeń DMPiP, TMT, DTP oraz [SMT/TMEDA] spowodowało jednorazowe obniżenie zawartości diad C-V. Zwiększając następnie stężenia MOD/BuLi, zawartość diad C-V równomiernie rosła aż do ~50% zawartości grup winylowych. Powyżej tej zawartości grup winylowych, wraz ze wzrostem stężenia MOD/BuLi dla większości zasadowych i wybiórczo dla mieszanych modyfikatorów polarnych zawartość diad C-V malała, a dla modyfikatorów kwasowo-zasadowych rosła. Dlatego też najwyższą zawartość diad C-V zaobserwowano dla modyfikatorów polarnych tworzących kompleksy $\sigma^+\mu$ oraz $\sigma-\mu$, a najniższą dla kompleksów typu σ . Przy stosunkowo wysokiej zawartości grup winylowych wynoszącej ~80%, zastosowanie kompleksów σ oraz $\sigma-\mu$ umożliwiło uzyskanie odpowiednio 5,5% oraz 9,5% zawartości diad C-V.



Rysunek 44 Wpływ modyfikatorów polarnych na rozkład diad T-V w zależności od zawartości grup winylowych w polimerze

Zupełnie odwrotny wpływ zmiennych stężeń MOD/BuLi został zarejestrowany dla tworzenia się diad T-V, gdzie zastosowanie kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych (kompleks

σ - μ) spowodowało uzyskanie najniższej zawartości diad T-V (**Rysunek 44, Tabela A21**). Zastosowanie natomiast kwasowych, zasadowych i mieszanych modyfikatorów polarnych, umożliwiło uzyskanie o około 1-2% większej zawartości diad T-V niż zastosowanie związków kwasowo-zasadowych. Przy ~50% zawartości grup winylowych największa zawartość diad T-V wynosząca ~12% została zarejestrowana dla DMDEE, a najniższa dla S-DEGMEE równa ~8,5%. Niezależnie od zastosowanego modyfikatora polarnego, do ~50% zawartości grup winylowych zaobserwowano ciągły wzrost zawartości diad T-V, a powyżej tej wartości jej spadek.

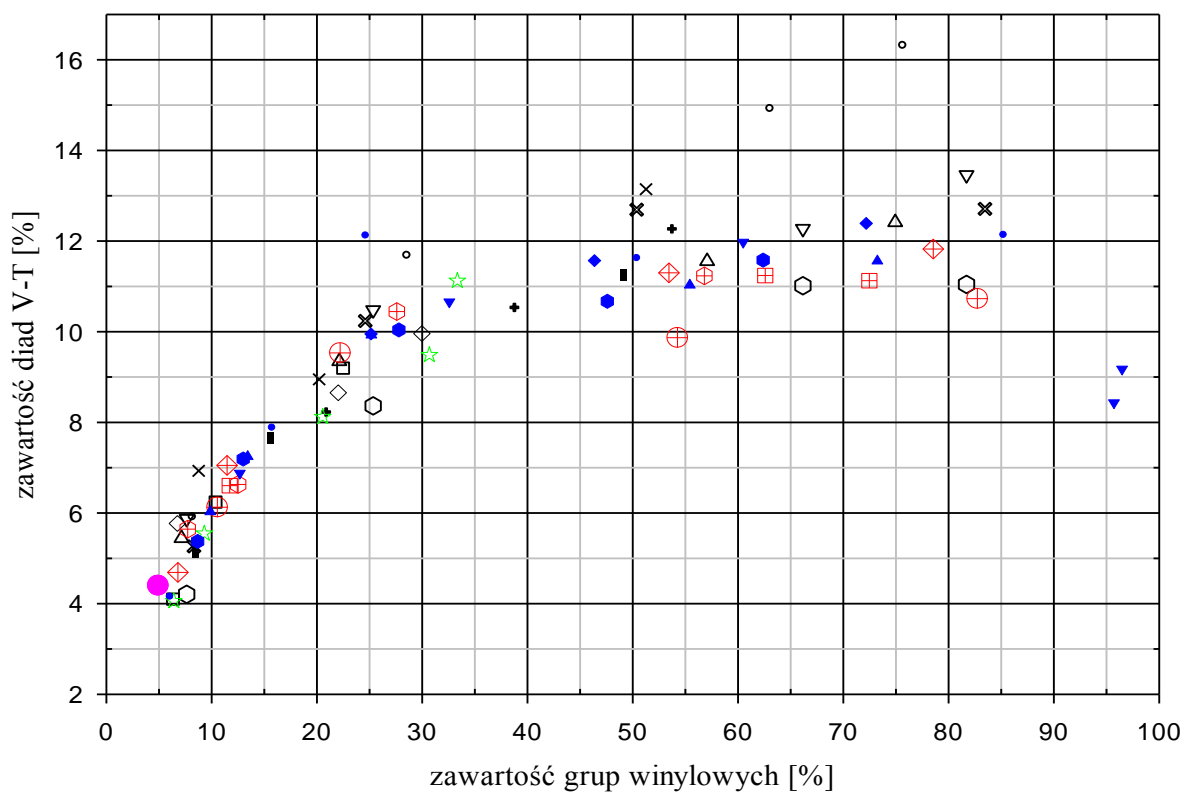


◦ TMEDA × Me4CYCLAM + Me6TREN □ DMPiP ◇ TMT ◊ DTP △ THF-DEA ▽ DMEAE
 × DMDEE ■ ETE ⊕ S-DEGMEE ⊕ S-bDMAP ⊕ S-DMAEE ⊕ S-DMAEMAE • [SMT/TMEDA]
 ◆ [SMT/TMT] ● [SMT/DTP] ▼ [SMT/DMEAE] ▲ [SMT/THF-DEA] ⊕ reference ☆ SMT

Rysunek 45 Wpływ modyfikatorów polarnych na rozkład diad V-C w zależności od zawartości grup winylowych w polimerze

Zastosowanie modyfikatorów polarnych tworzących zróżnicowane kompleksy z centrum aktywnym, spowodowało bardzo różnorodny wpływ na tworzenie się diad V-C, których zawartość była najmniejsza spośród wszystkich innych omawianych diad (maksymalna zawartość 7,5%), niezależnie od zawartości struktur 1,2 butadienu (**Rysunek 45**). Poniżej ~30% zawartości grup winylowych zastosowanie kwasu Lewisa (kompleks μ) oraz

mieszanych modyfikatorów polarnych (kompleks $\sigma+\mu$) skutkowało uzyskaniem najwyższej zawartości diad V-C. Powyżej $\sim 50\%$ zawartości struktur 1,2 butadienu wpływ mieszanych modyfikatorów polarnych oraz związków kwasowo-zasadowych (kompleks $\sigma-\mu$) na tworzenie się diad V-C był jednakowy. Warto zauważyć, że użycie zmiennych stężeń zasad Lewisa, umożliwiło uzyskanie szerokiej gamy zawartości diad V-C, podczas gdy w zakresie zawartości grup winylowych od $\sim 5\%$ do $\sim 90\%$ (Rysunek 45, Tabela A21) użycie zasad Lewisa umożliwiło uzyskanie zawartości diad V-C w zakresie $\pm 2\%$.



◦ TMEDA × Me₄CYCLAM + Me₆TREN □ DMPiP ◇ TMT ◻ DTP △ THF-DEA ▽ DMEAEE
 × DMDEE ■ ETE ⊕ S-DEGMEE ⊕ S-bDMAP ⊕ S-DMAEE ⊕ S-DMAEMAE • [SMT/TMEDA]
 ◆ [SMT/TMT] ● [SMT/DTP] ▼ [SMT/DMEAEE] ▲ [SMT/THF-DEA] ⊗ reference ☆ SMT

Rysunek 46 Wpływ modyfikatorów polarnych na rozkład diad V-T w zależności od zawartości grup winylowych w polimerze

Rozkład diad C-V, T-V oraz V-C charakteryzuje się parabolicznym trendem, gdzie średnia maksymalna zawartość poszczególnych diad odpowiada następującym zawartościom grup winylowych: 55-65% dla C-V = $8 \pm 0,5\%$, 45-55% dla T-V = $10 \pm 0,5\%$ oraz 35-45% dla V-C = $7 \pm 0,5\%$. Trend tworzenia się diad V-T (Rysunek 46, Tabela A21) nie wykazuje jednak podobnego parabolicznego charakteru, a raczej przypomina wzrost logarytmiczny, gdyż ich

zawartość rosła wraz ze wzrostem udziału grup winylowych od ~4,5% do ~12%. Po uzyskaniu maksymalnej zawartości grup winylowych i pomimo dalszego ich wzrostu nie obserwuje się spadku w zawartości diad V-T. Wyjątek stanowi zastosowanie [SMT/DMEAE], gdzie uzyskano polibutadien o bardzo dużej zawartości grup winylowych i zaobserwowano nieznaczny spadek zawartości diad V-T oraz zastosowanie TMEDA, która umożliwiła uzyskanie większej zawartości diad V-T niż inne modyfikatory polarne, gdyż przy zawartości grup 1,2 równej ~75% uzyskano aż ~16% zawartości diad V-T.

Uzyskane zależności udziałów poszczególnych diad w funkcji rosnącej zawartości grup winylowych, równoznacznej ze stężeniem odpowiedniego modyfikatora polarnego, dostarcza bezpośredniej informacji o rozkładzie prawdopodobieństwa występowania sekwencji parzystych w łańcuchu polimerowym. Obserwowane różnice w zawartości odpowiednich diad świadczą o tym, że stan równowagi (**Rysunek 12**) w zdelokalizowanym anionie polibutadienylowym jest przesunięty w kierunku bardziej preferowanego mechanizmu addycji, który jest bezpośrednio związany z wpływem rodzaju modyfikatora polarnego jak i rodzaju kompleksu na gęstość elektronową na atomie α oraz γ . Jak wykazał Bywater^{92,93,95} dodatkowo należy uwzględnić także możliwość występowania efektów sterycznych, gdyż stosując w THF przeciwny o rosnącym rozmiarze (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) gęstość elektronowa na atomie γ rośnie a prawdopodobieństwo addycji (1,2) maleje.

Dodatkowo obliczono prawdopodobieństwa tworzenia się sekwencji parzystych stosując stochastyczną metodę drzewa prawdopodobieństwa¹⁶⁴. Przyjęto, że wyznaczona na podstawie ^{13}C NMR zawartość poszczególnych struktur izomerycznych (*cis*-1,4 = C, *trans*-1,4 = T, 1,2 = V) odpowiada prawdopodobieństwu ich powstania w trakcie procesu polimeryzacji. Na podstawie mechanizmu procesu polimeryzacji 1,3-butadienu ujętego na **rysunku 13**, dowolna jednostka monomeryczna może zostać przyłączona do łańcucha polimerowego według jednego z trzech możliwych mechanizmów. Na tej podstawie obliczono prawdopodobieństwo wystąpienia sekwencji parzystych, mając na uwadze udziały jednej z trzech struktur izomerycznych. Dla przykładu prawdopodobieństwo wystąpienia diady C-V obliczono mnożąc zawartość struktur *cis*-1,4 i 1,2, a zawartość diad C-(1,4) przedstawiono, jako sumę ilorazu C·C i C·T. Wyniki obliczeń zebrano w **tabeli 15**.

Tabela 15 Prawdopodobieństwa (P) występowania sekwencji parzystych (diad) obliczone na podstawie ^{13}C NMR oraz na podstawie stochastycznej metody drzewa¹⁶⁴ dla zmiennego stężenia TMEDA

Udziały diad struktur izomerycznych 1,3-butadienu [%]														
TMEDA /BuLi	C-V	P _{C-V}	T-V	P _{T-V}	V-C	P _{V-C}	V-T	P _{V-T}	C-(1,4)	P _{C-(1,4)}	T-(1,4)	P _{T-(1,4)}	V-V	P _{V-V}
0,24	4	3	5	4	3	3	6	4	21	37	57	47	4	1
0,71	7	8	9	12	4	8	12	12	11	21	40	30	17	8
1,87	7	9	10	14	3	9	15	14	5	5	24	8	37	40
5,41	8	7	8	11	0	7	16	11	3	2	19	4	45	57

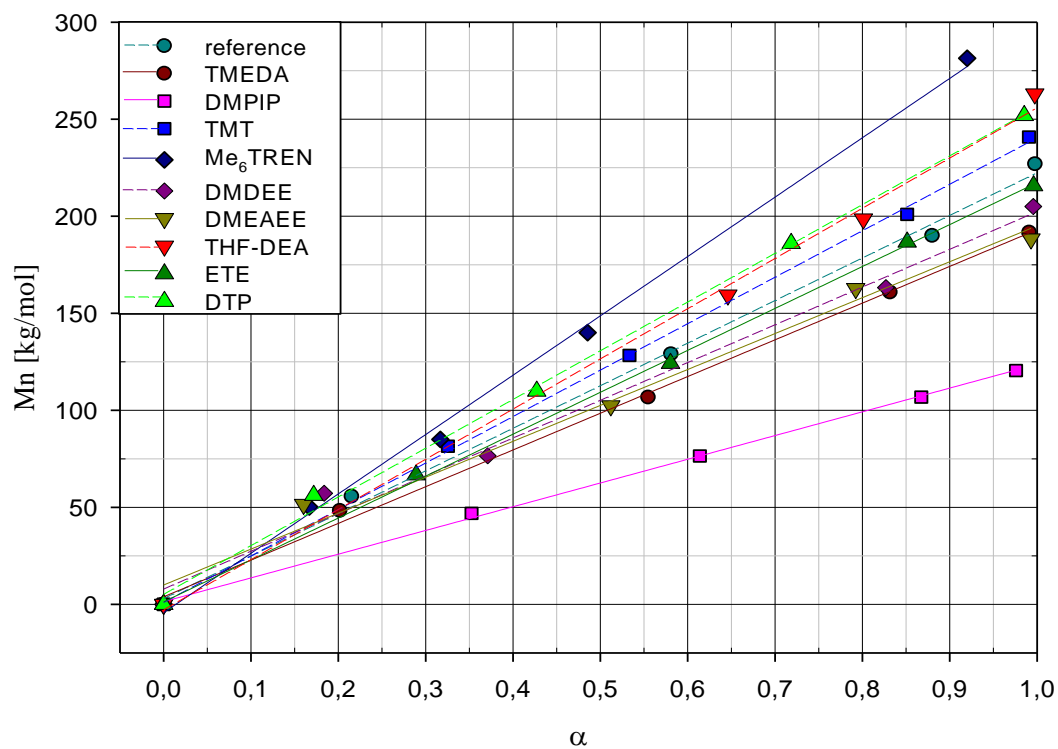
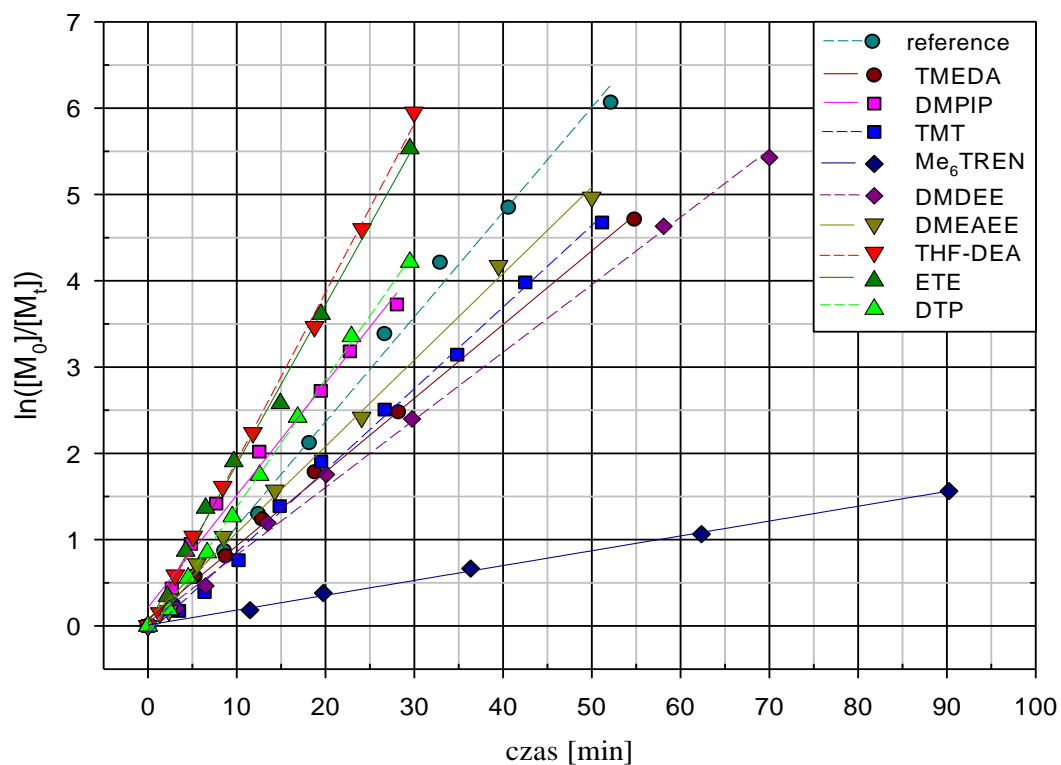
Na podstawie uzyskanych wyników (**Tabela 15**) można stwierdzić, że zastosowana metoda obliczeniowa tylko wybiórczo pokrywa się z rzeczywistymi wartościami uzyskanymi na podstawie analizy ^{13}C NMR. Potwierdza to fakt, że wraz z rosnącym stężeniem modyfikatora polarnego zmienia się ścieżka mechanizmu addycji nowej jednostki monomerycznej (**Rysunek 13**), a łączna zawartość poszczególnych struktur izomerycznych jest jedynie wypadkową wartością wszystkich możliwych ścieżek addycji i nie dostarcza informacji na przykład o prawdopodobieństwie zajścia addycji C do V (**Tabela 15** – P_{C-V}). Takich informacji dostarcza bezpośrednio metoda ^{13}C NMR, gdzie np. wyznaczona zawartość diad C-V = ~8% dla TMEDA/BuLi = 5,41 świadczy o tym, że na łączną zawartość w łańcuchu polimerowym C = 9,9% i V = 75,6% tylko ~8% addycji zachodzi według mechanizmu C→V. Ponadto, na podstawie zastosowanego modelu obliczeniowego można by stwierdzić, że prawdopodobieństwo wystąpienia np. diady C-V oraz V-C jest identyczne, podczas gdy badania eksperymentalne dostarczyły informacji, że w tym przypadku zawartość diady C-V jest zawsze większa, niezależnie od stężenia MOD/BuLi. Analogiczne obliczenia zostały wykonane dla wszystkich omawianych w niniejszej pracy modyfikatorów polarnych, prowadząc do takich samych wniosków jak dla zaprezentowanego przykładu zastosowania TMEDA.

4.5 Wpływ modyfikatorów polarnych na kinetykę anionowej polimeryzacji butadienu

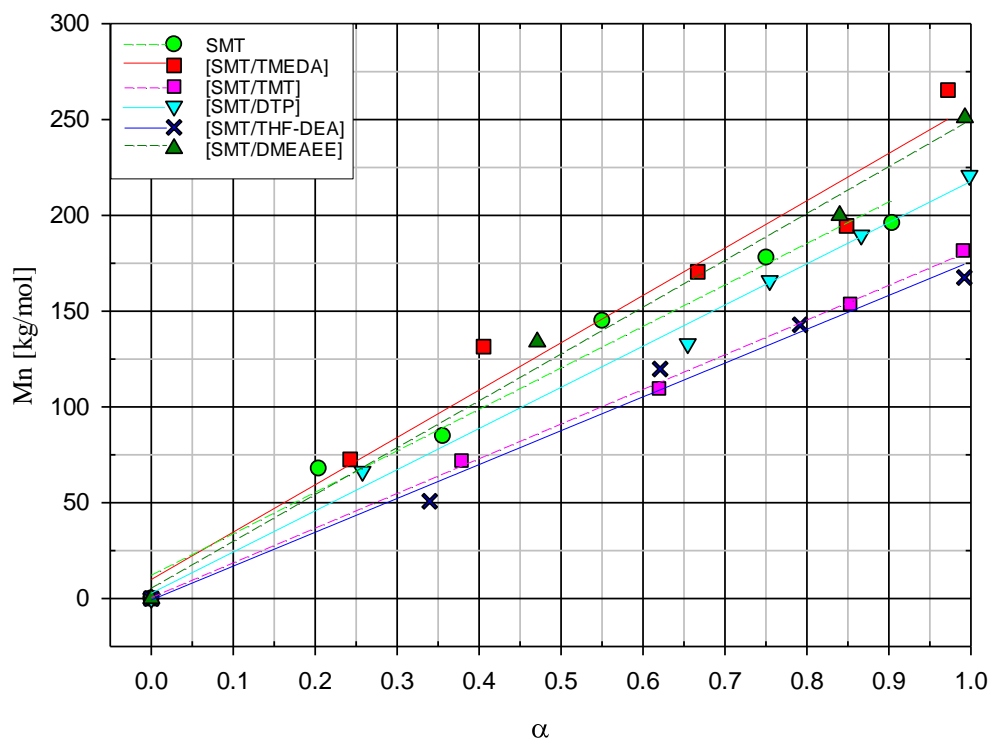
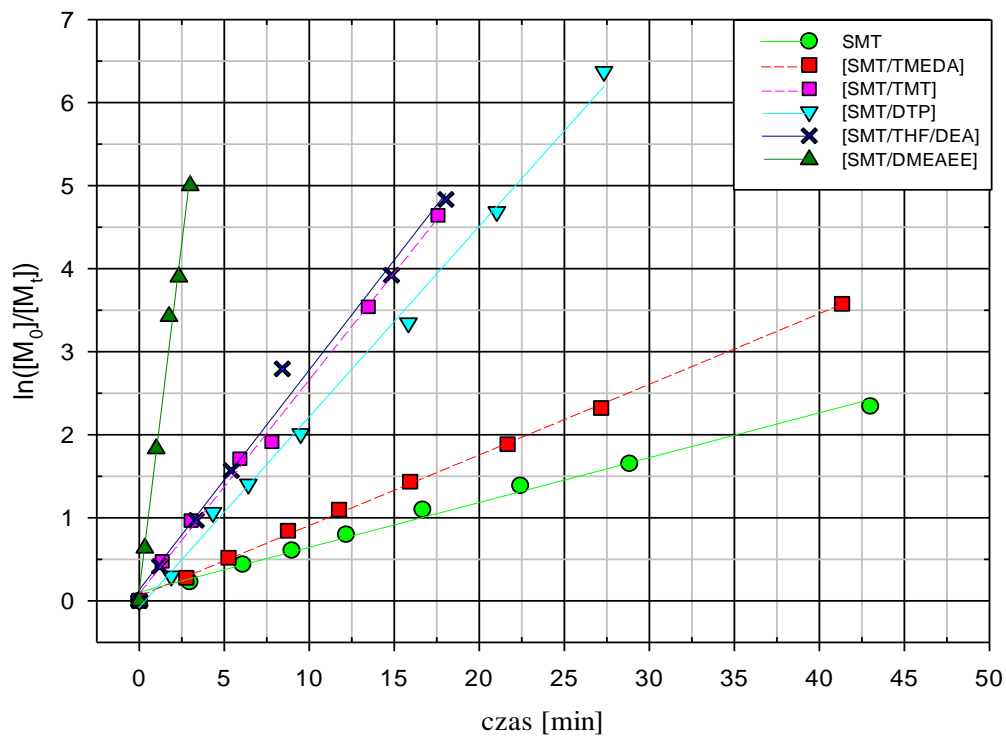
W celu głębszej analizy roli modyfikatorów polarnych w procesie anionowej polimeryzacji butadienu, zbadano ich wpływ na kinetykę procesu polimeryzacji. W związku z tym, że kinetyka polimeryzacji anionowej zależy w znaczącym stopniu od stężenia modyfikatora polarnego⁸⁰⁻⁸³ zbadano wyłącznie kinetykę procesu polimeryzacji butadienu dla stosunku molowego MOD/BuLi zbliżonego do jedności (MOD/BuLi = 1±0,2).

Dla potwierdzenia żyjącego charakteru polimeryzacji anionowej, zbadano kryterium zależności stopnia propagacji od czasu oraz zależności stopnia polimeryzacji od konwersji (**Rysunek 10**). Uzyskane wyniki wskazują, że zastosowanie zasad Lewisa (**Rysunek 47**), kwasu Lewisa (**Rysunek 48**), mieszanych modyfikatorów polarnych (**Rysunek 48**) oraz związków kwasowo-zasadowych (**Rysunek 49**) umożliwiło osiągnięcie wyżej wymienionych kryteriów o charakterze prostoliniowej zależności. Uzyskane wyniki potwierdziły, że przeprowadzone polimeryzacje anionowe butadienu w obecności badanych w pracy modyfikatorów polarnych mają żyjący charakter.

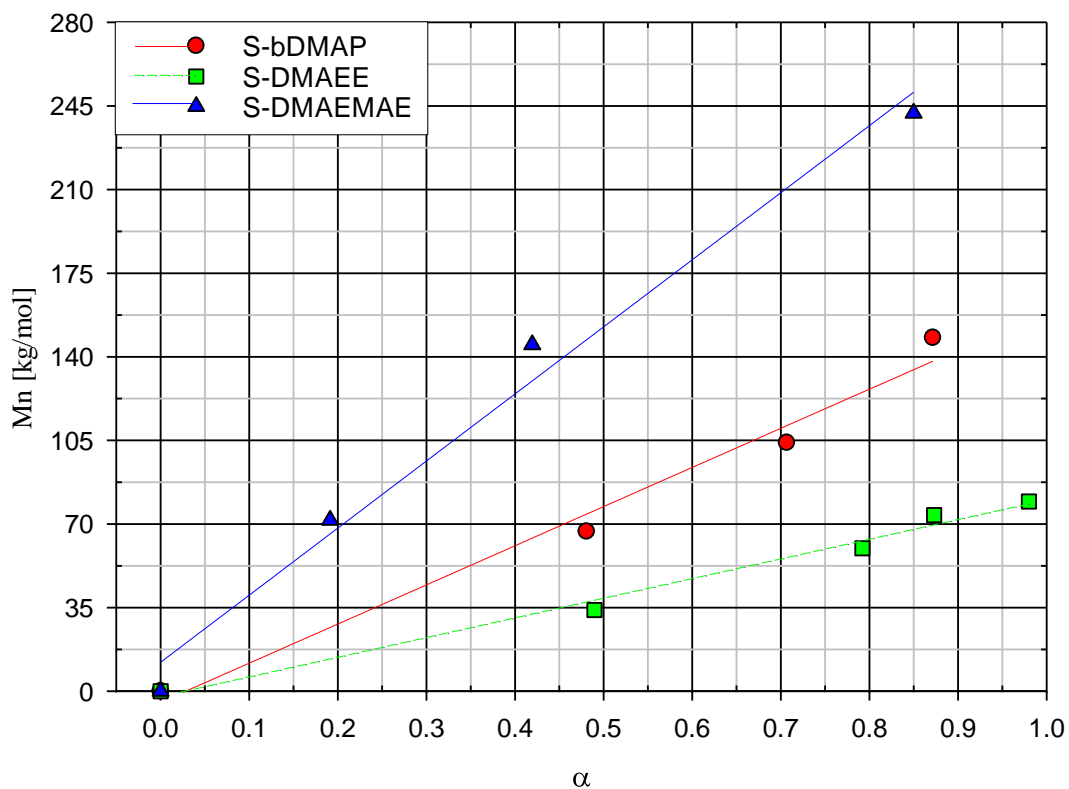
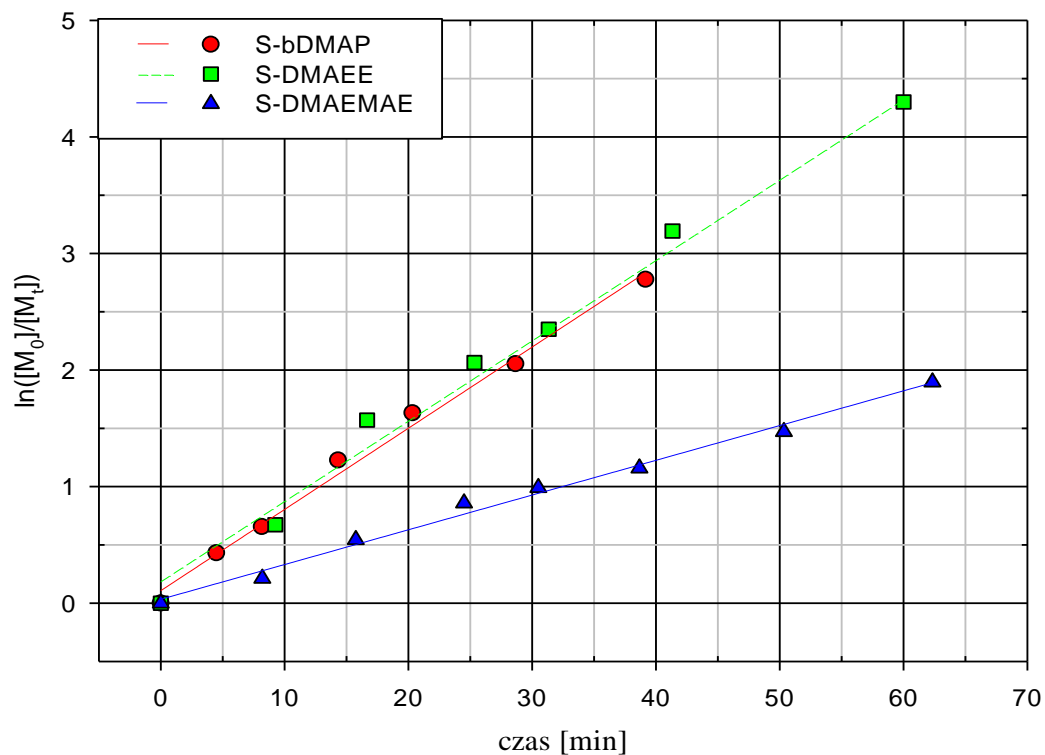
Otrzymane finalnie polimery scharakteryzowano stosując chromatografię żelową (SEC-MALLS), spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego ¹H NMR oraz skaningową kalorymetrię różnicową (DSC). Dla wykreślonych zależności $\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]_t}\right) = k_{app} \cdot t$ dopasowano linię trendu opisaną równaniem $y = ax + b$, gdzie współczynnik kierunkowy prostej jest równy pozornej stałej szybkości polimeryzacji $a = k_{app}$. Wyniki wszystkich analiz instrumentalnych oraz wyniki obliczeń matematycznych dotyczących kinetyki reakcji zebrano w **tabeli 16**.



Rysunek 47 Zależność stopnia propagacji od czasu oraz zależność stopnia polimeryzacji od konwersji przy zastosowaniu zasad Lewisa (kompleks σ)



Rysunek 48 Zależność stopnia propagacji od czasu oraz zależność stopnia polimeryzacji od konwersji przy zastosowaniu kwasu Lewisa (kompleks μ) oraz mieszanych modyfikatorów polarnych (kompleks $\sigma+\mu$)



Rysunek 49 Zależność stopnia propagacji od czasu oraz zależność stopnia polimeryzacji od konwersji przy zastosowaniu związków kwasowo-zasadowych (kompleks σ - μ)

Chcąc wyznaczyć stałą szybkości polimeryzacji k_p , należy uwzględnić, że jeżeli $\text{tg } \alpha = k_p \cdot [P^*]$, a $[P^*]$ jest stałe to $k_p = \frac{k_{app}}{[P^*]}$. W idealnych warunkach preparatywnych, gdzie ilość zanieczyszczeń mogących przereagować z inicjatorem jest równa zero, stężenie żyjących łańcuchów polimerowych $[P^*]$ jest równe początkowemu stężeniu inicjatora $[I_0]$, więc masę molową polimeru można wyznaczyć stechiometrycznie (**Równanie 30**) (przy założeniu, że inicjator jest inicjatorem jednofunkcyjnym):

$$Mn = \frac{\text{masa monomeru [g]}}{\text{mole inicjatora [mol]}} \quad (30)$$

W przypadku, gdy ilość zanieczyszczeń jest różna od zera, molowe stężenie żyjących łańcuchów polimerowych $[P^*]$ należy obliczyć na podstawie równania 31:

$$[P^*] = \frac{m_{BD} \cdot \delta \cdot 1000}{Mn \cdot m_{wsadu}} \quad (31)$$

gdzie: m_{BD} to masa monomeru butadienu [g], δ to gęstość mieszaniny reakcyjnej [g/cm^3] (w pracy przyjęto gęstość rozpuszczalnika – cykloheksanu, $\delta = 0,775 \text{ g}/\text{cm}^3$), Mn to masa molowa polimeru uzyskana z chromatografii żelowej SEC-MALLS [g/mol], m_{wsadu} to suma mas wszystkich składników mieszaniny reakcyjnej [g].

Analiza mas molowych i rozkładu mas molowych potwierdziła poprzednio uzyskane wyniki. Mianowicie, zastosowanie kwasu Lewisa oraz mieszanych modyfikatorów polarnych spowodowało poszerzenie rozkładu mas molowych (M_w/M_n). Niektóre obliczone zawartości grup winylowych w łańcuchach polimerowych (**Tabela 16**) nieznacznie różnią się w stosunku do wyników uzyskanych w pierwszym etapie badań (**Tabela A1 – A20**), co jest związane z innym profilem temperaturowym w przypadku użycia reaktorów butelkowych i szklanego reaktora dwulitrowego. Zastosowanie $\text{MOD}/\text{BuLi} = 1 \pm 0,2$ umożliwiło uzyskanie polibutadienów z zawartością grup winylowych od 9,5% do 83%, charakteryzujących się wartościami temperatury zeszklenia (T_g) od -97°C do -28°C oraz uzyskanych ze stałą szybkości (k_p) w zakresie od ~ 46 do $\sim 5525 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Wyznaczenie stałych szybkości k_p anionowych polimeryzacji butadienu przeprowadzonych przy zastosowaniu zbliżonych stężeń ($\text{MOD}/\text{BuLi} = 1 \pm 0,2$) różnych modyfikatorów polarnych, tworzących z centrum aktywnym kompleksy typu σ , μ , $\sigma+\mu$ oraz $\sigma-\mu$, umożliwia ich wzajemne porównanie.

Tabela 16 Charakterystyka otrzymanych polibutadienów (SEC-MALLS, ^1H NMR, DSC) oraz obliczone dane kinetyki reakcji polimeryzacji w zależności od zastosowanego kompleksu i modyfikatora polarnego

Modyfikator	Kompleks	Konwersja		Mn [kg/mol]	M _w /M _n	MOD/ BuLi	Stosunek cis/trans (ATR-FT-IR)	Winył ^1H NMR [%]	Tg [°C]	k _{app} [1/min]	[P*] [mol/L]	k _p [mol·L ⁻¹ ·min ⁻¹]
		[%]	[min]									
-	-	99,8	52,2	231,0	1,05	0,0	1,24	8,6	-97	0,125	4,38·10 ⁻⁴	284,7
-	-	98,9	42,2	197,2	1,08	0,0	-	-	-	0,148	5,33·10 ⁻⁴	277,7
TMEDA		99,1	54,8	191,7	1,01	0,96	0,84	46,4	-63	0,086	5,38·10 ⁻⁴	159,0
Me₆TREN		79,1	90,2	281,4	1,03	1,78	0,60	53,5	-55	0,017	3,77·10 ⁻⁴	45,9
DMPIP		97,6	28,1	120,5	1,03	0,89	0,98	9,5	-97	0,130	8,33·10 ⁻⁴	156,0
TMT		99,1	51,2	243,1	1,05	1,22	0,92	16,2	-91	0,095	4,21·10 ⁻⁴	225,9
DMDEE	σ	99,6	70,0	205,0	1,06	1,03	0,88	30,7	-78	0,079	4,86·10 ⁻⁴	161,9
DMEAEE		99,3	50,0	188,3	1,07	0,94	0,88	59,4	-51	0,100	5,33·10 ⁻⁴	188,0
THF-DEA		99,7	30,0	263,0	1,08	1,22	0,98	61,8	-48	0,195	3,83·10 ⁻⁴	510,1
ETE		99,6	29,5	215,7	1,01	1,08	0,93	38,8	-71	0,185	4,71·10 ⁻⁴	392,2
DTP		98,5	29,5	251,9	1,10	1,26	0,93	62,2	-47	0,148	3,95·10 ⁻⁴	373,6
SMT	μ	97,4	43,0	196,0	1,54	1,08	0,90	42,0	-67	0,055	5,20·10 ⁻⁴	105,4
[SMT/TMEDA]		97,2	41,3	154,9	1,73	0,80	0,87	65,3	-45	0,086	6,73·10 ⁻⁴	127,1
[SMT/TMT]		99,0	17,6	181,7	1,05	0,92	0,98	56,1	-53	0,261	5,45·10 ⁻⁴	479,0
[SMT/DTP]	σ+μ	99,8	27,3	220,8	1,05	1,11	1,03	56,0	-53	0,230	3,60·10 ⁻⁴	637,5
[SMT/THF-DEA]		99,0	18,0	167,6	1,04	0,85	0,99	58,0	-51	0,265	4,74·10 ⁻⁴	558,2
[SMT/DMEAEE]*		99,3	2,3	251,8	1,13	1,27	0,43	82,4	-28	1,741	3,15·10 ⁻⁴	~5525
S-bDMAP		93,8	39,2	148,0	1,43	0,85	1,04	39,4	-69	0,072	5,40·10 ⁻⁴	132,8
S-DMAEE	σ-μ	98,0	60,0	79,4	1,17	0,81	1,08	17,2	-90	0,066	9,95·10 ⁻⁴	66,4
S-DMAEMAE		85,0	62,3	242,3	1,26	1,23	1,01	40,6	-68	0,030	3,30·10 ⁻⁴	91,0

* - ze względu na bardzo duży efekt egzotermiczny wartość stałej szybkości k_p odpowiada reakcji przeprowadzonej w zakresie temperatur od 70°C do 100°C.

Margle⁹⁶ stwierdził, że stała szybkości anionowej polimeryzacji 1,3-butadienu, przeprowadzonej bez dodatku modyfikatora polarnego bardzo silnie zależy od stopnia agregacji centrów aktywnych. Jako że bariera energetyczna insercji monomeru do żyjącego łańcucha polimerowego rośnie wraz ze wzrostem stopnia agregacji centrum aktywnego można przyjąć, że niższa wartość bariery energetycznej będzie odpowiadać wyższej stałej szybkości polimeryzacji. Ponadto, można również założyć, że modyfikatory polarne, dla których wartość stałej szybkości polimeryzacji jest niższa niż wartość stałej szybkości polimeryzacji odniesienia, będą tworzyły bardziej zagregowane formy, w szczególności te tworzące z centrum aktywnym kompleksy μ oraz σ - μ . W przeciwieństwie, modyfikatory polarne tworzące kompleksy σ + μ oraz wybrane modyfikatory tworzące kompleksy σ winny obniżyć stopień agregacji, ponieważ umożliwiły przeprowadzenie polimeryzacji ze zwiększoną stałą szybkości polimeryzacji (**Tabela 16**). Nie mniej jednak, w literaturze⁵⁴ można odnaleźć informacje, że stopień agregacji (n^a) związków metaloorganicznych w rozpuszczalnikach niepolarnych jest już stosunkowo duży (cykloheksan, *n*-butylolit - $n^a = 6$), dlatego też wcześniejsze przypuszczenie o obniżaniu stałej szybkości polimeryzacji poprzez rosnący stopień agregacji stosując μ oraz σ - μ kompleksujące modyfikatory polarne wydaje się nie być słuszny. Ponadto zastanawiające wydaje się być dlaczego wybrane zasady Lewisa (TMT, DMEAE, TMEDA, DMDEE, DMPIP, Me₆TREN) obniżają stałą szybkości polimeryzacji skoro jak wykazał Fontanille⁷⁶ dodatek σ -donorowych związków obniża stopień agregacji *n*-butylolitu a temperatura oraz obecność modyfikatorów polarnych ma także znaczący wpływ na stopień agregacji związków metaloorganicznych, który warunkuje kinetykę procesu polimeryzacji. Mając na uwadze fakt, że stopień agregacji związków metaloorganicznych w wyższych temperaturach jest większy niż w temperaturach niższych należałoby się spodziewać wolniejszej reakcji. Niemniej jednak szybkość rozpadu agregatów (deagregacja) i tym samym szybkość inicjacji polimeryzacji jest znacznie większa w wyższej temperaturze, co z pewnością wpływa na większą stałą szybkości reakcji. Już Bywater¹⁶⁵ i Niu⁷⁸ zauważyli, że inicjacja polimeryzacji anionowej związkami metaloorganicznymi w rozpuszczalnikach niepolarnych w niskiej temperaturze rozpoczyna się powoli i stopniowo przyspiesza, wykazując charakter autokatalityczny. Ponadto Niu⁷⁸ zbadał także, za pomocą *in situ* ¹H NMR, że w przypadku niskotemperaturowej polimeryzacji butadienu (~8°C) sygnały odpowiadające cząsteczce inicjatora zanikają dopiero powyżej ~10% konwersji monomeru. Jue i inni¹⁶⁶ ustalili, że stała szybkości anionowej polimeryzacji izoprenu jest ponad 4 krotnie większa w temperaturze 40°C niż w temperaturze 20°C. Dlatego też obserwuje się, że dodatki zasad Lewisa bardziej przyspieszają inicjację i propagację w niskiej temperaturze niż w temperaturach wysokich, czyli takich jak zastosowana w niniejszej pracy

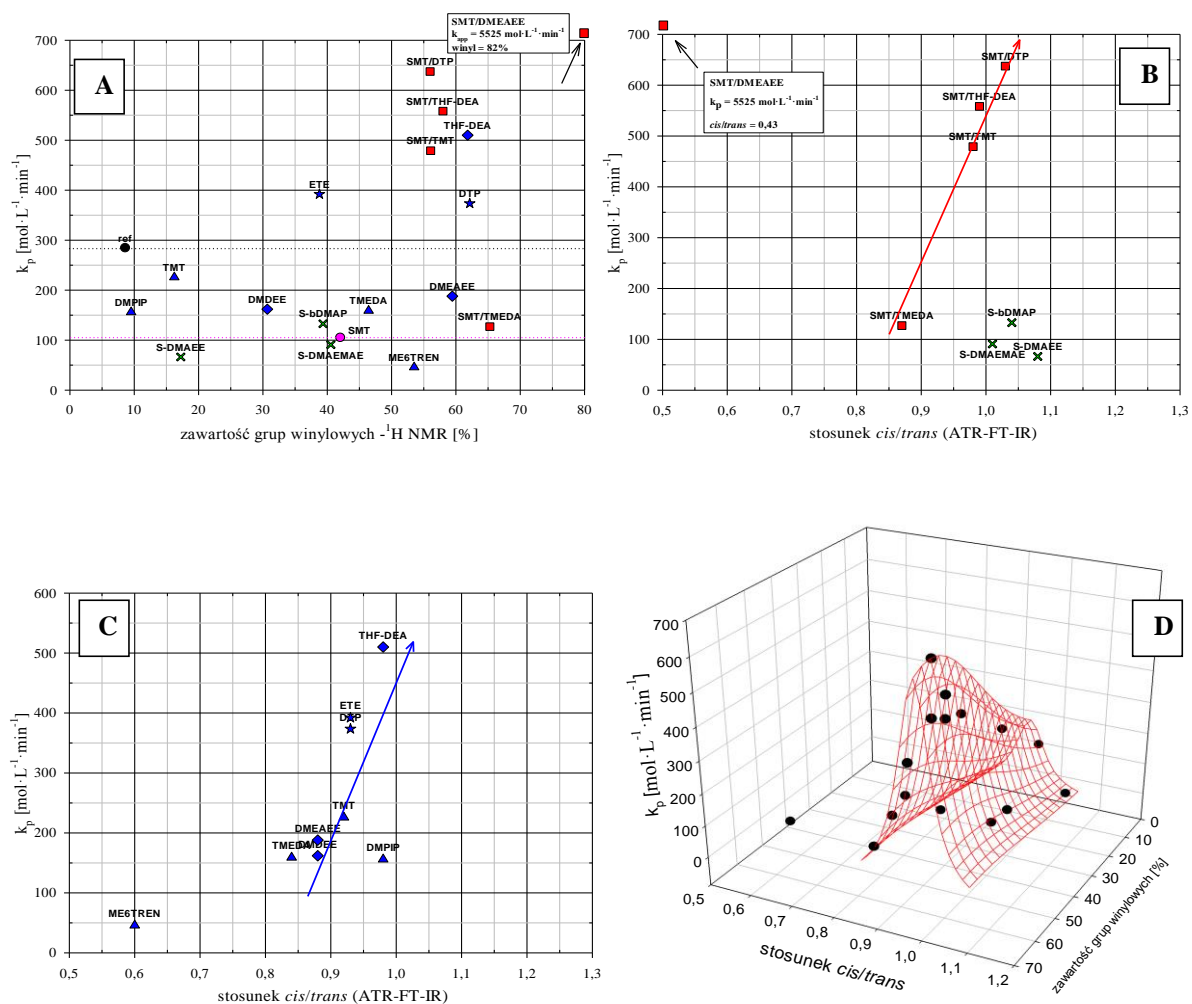
(70°C). Ponadto, ze względu na istotny wpływ temperatury na szybkość polimeryzacji, wpływ obecności wybranych zasad Lewisa na stałą szybkości może być niezauważalny.

Najbardziej racjonalne wyjaśnienie zmiennego wpływu elektrodonorowych modyfikatorów polarnych na szybkość polimeryzacji anionowej dienów przedstawił Yakimansky¹⁰⁷ w swojej pracy przeglądowej. Podsumował on, że dodatek elektrodonorowych modyfikatorów polarnych może jednocześnie powodować przyspieszenie oraz obniżenie szybkości reakcji, co jest związane z nakładaniem się na siebie dwóch odrębnych zjawisk. Przyspieszenie reakcji polimeryzacji jest bezpośrednio związane z przesunięciem równowagi par jonowych w kierunku wolnych jonów, co zwiększa ich reaktywność względem monomeru. Obniżenie szybkości reakcji jest związane z tworzeniem się stabilniejszych termodynamicznie¹⁶⁷ wiązań kompleksujących między modyfikatorem polarnym a centrum aktywnym polimeryzacji. W obecności silnie kompleksującego modyfikatora polarnego monomer konkuruje w tworzeniu wiązań z centrum aktywnym z kompleksującym je modyfikatorem polarnym. Można więc przyjąć, że gdy stosujemy zasadowe modyfikatory polarne tworzące kompleks σ , to im niższa wartość stałej szybkości k_p , tym silniejsze wiązanie kompleksujące między modyfikatorem polarnym a centrum aktywnym polimeryzacji. Zmienna zależność wpływu stężenia modyfikatora polarnego na szybkość reakcji została zaobserwowana przy zastosowaniu szeregu zasad Lewisa¹⁶⁸, w tym dla tetrahydrofuranu, gdzie stała szybkości polimeryzacji 1,3-butadienu rosła lub malała w zależności od rodzaju i stężenia modyfikatora polarnego oraz temperatury reakcji.

Na podstawie analizy uzyskanych wyników (**Tabela 16, Rysunek 50**) można było porównać wpływ modyfikatorów polarnych oraz rodzaju kompleksu jakie tworzą z centrum aktywnym polimeryzacji na stałą szybkości reakcji (k_p) biorąc pod uwagę potencjał tworzenia struktur izomerycznych *cis*-1,4, *trans*-1,4 oraz 1,2. Udowodniono, że nie ma jednoznacznej relacji między stałą szybkości polimeryzacji 1,3-butadienu a tworzeniem się struktur winylowych (**Rysunek 50 – A**) w łańcuchu polimerowym w przeciwieństwie do tworzenia struktur *cis* oraz *trans* 1,4, gdzie dla każdego rodzaju kompleksu (σ , $\sigma+\mu$, $\sigma+\mu$) zaobserwowano prawie liniową relację między wartością k_p a stosunkiem *cis/trans* (**Rysunek 50 – B, C**). Taka relacja potwierdza wcześniej omawiany mechanistyczny aspekt polimeryzacji anionowej 1,3-butadienu (**Rozdział 2.3.3**), gdzie dla relatywnie szybkiego procesu polimeryzacji obserwuje się większą zawartość struktur *cis*-1,4 w łańcuchu w związku z większą stałą szybkości propagacji niż szybkości izomeryzacji zdelokalizowanego anionu polibutadienylowego z mniej termodynamicznie stabilnej konfiguracji *cis*-1,4 do *trans*-1,4. Polarne modyfikatory, które

prowadzą do uzyskania większej zawartości jednostek *trans*-1,4 butadienu w łańcuchu wykazują tendencję do obniżania stałej szybkości polimeryzacji. Niemniej jednak, analizując **rysunek 50 – D**, wiążący stałą szybkości k_p z możliwością wprowadzenia wszystkich trzech jednostek izomerycznych butadienu w łańcuch polimerowy, można przyjąć, że przesuwanie stosunek *cis/trans* z maksimum (0,98) w kierunku wyższych lub niższych wartości, równoznaczne z większą lub mniejszą zawartością struktury *cis*-1,4, wartość stałej szybkości k_p maleje. Taka obserwacja mogła mieć miejsce tylko ze względu na fakt zastosowania w niniejszej pracy unikalnych modyfikatorów polarnych tworzących kompleksy $\sigma+\mu$ z centrum aktywnym, i które to umożliwiły uzyskanie polibutadienu ze zwiększoną zawartością grup winylowych i stosunku *cis/trans* > 1,0. Większość polarnych dodatków wykazuje tendencję do obniżania stosunku *cis/trans* wraz ze wzrostem zawartości grup winylowych i wzrostem stężenia modyfikatora polarnego (**Rysunek 39**).

Analizując szczegółowo poszczególne modyfikatory polarne, można stwierdzić, że zastosowanie dodatków z grupy zasad Lewisa: DMPiP, DMDEE, TMEDA oraz DMEAAE pozwoliło uzyskać polibutadien z relatywnie niską stałą szybkości polimeryzacji mieszczącą się w zakresie $156 < k_p < 188 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. Natomiast użycie TMT ($k_p^{\text{TMT}} \sim 225 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) oraz Me₆TREN ($k_p^{\text{Me}_6\text{TREN}} \sim 46 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) umożliwiło uzyskanie najwyższej (TMT) oraz najniższej (Me₆TREN) stałej szybkości spośród wszystkich aminowych modyfikatorów polarnych. Warto zauważyć, że badania kinetyczne dotyczące Me₆TREN dostarczyły informacji, że przy jego użyciu uzyskano najniższą wartość stałej szybkości reakcji spośród wszystkich modyfikatorów polarnych zastosowanych w pracy, niezależnie od tego jaki rodzaj kompleksu tworzą (**Rysunek 50 – A**). Taka informacja potwierdza zamieszczone wcześniej w pracy przypuszczenie, że w związku z dużym powinowactwem Me₆TREN do tworzenia kompleksów dochodzi do tworzenia się zawady sterycznej w obrębie propagującego centrum polimerowego lub agregatów, tym samym dostęp monomeru do propagującego centrum jest utrudniony, co powoduje spadek konwersji oraz stałej szybkości reakcji. Taka obserwacja potwierdza również wnioski uzyskane przez Lanzi i innych¹⁶⁸ że rosnące stężenie modyfikatorów polarnych z grupy zasad Lewisa może zwiększać lub zmniejszać stałą szybkości reakcji.



Rysunek 50 Porównanie wartości stałych szybkości polimeryzacji k_p z zawartością grup winylowych (A), stosunkiem *cis/trans* (B, C) a także jednocześnie z zawartością trzech struktur izomerycznych butadienu (D) (wyniki uzyskane dla [SMT/DMEAE] zostały umieszczone poza skalą w celu zapewnienia większej przejrzystości wykresu)

Stała szybkości polimeryzacji k_p dla zasadowych modyfikatorów polarnych, których struktura chemiczna oparta jest na pięcioczłonowym eterze cyklicznym (DTP, ETE, THF-DEA), okazała się być niemal dwukrotnie większa niż k_p dla polimeryzacji referencyjnej. Zaś zastosowanie bimetalicznego kompleksu μ obniżyło wartość k_p aż trzykrotnie w stosunku do tej samej polimeryzacji odniesienia pomimo tego, że zawartość grup winylowych była niemal czterokrotnie większa. Uzyskane wyniki potwierdzają obserwację⁷⁶, że dodatek kwasów Lewisa do polimeryzacji anionowej dienów, poprzez tworzenie stabilnego kompleksu μ z centrum aktywnym, obniża stałą szybkości polimeryzacji.

Dodatek zasady Lewisa do bimetalicznego kompleksu μ umożliwia otrzymanie mieszanego kompleksu $\sigma+\mu$. We wcześniejszym etapie badań wykazano, że użycie mieszanych modyfikatorów polarnych w trakcie anionowej polimeryzacji butadienu może spowodować wzrost (TMEDA \leftrightarrow [SMT/TMEDA], TMT \leftrightarrow [SMT/TMT], DMEAE \leftrightarrow [SMT/DMEAE], THF-DEA \leftrightarrow [SMT/THF-DEA]) lub spadek (DTP \leftrightarrow [SMT/DTP]) zawartości grup winylowych w polibutadienie w porównaniu z oddzielnym zastosowaniem składowych modyfikatorów polarnych. Niemniej jednak analizując **Rysunek 50 – A** można zauważyć, że użycie mieszaniny [THF-DEA/SMT] w porównaniu do THF-DEA spowodowało, że polimer otrzymany przy użyciu mieszanego modyfikatora polarnego miał mniejszą zawartość grup winylowych niż polimer uzyskany przy użyciu zasadowego modyfikatora polarnego. Uzyskanie takich danych wydaje się być rozbieżne z wynikiem z poprzedniego etapu badań (**Rozdział 4.2**). Jednakże należy zwrócić uwagę, że molowy stosunek [SMT/THF-DEA]/BuLi = 0,85 był mniejszy niż dla THF-DEA/BuLi = 1,22, a na podstawie wyników (**Rysunek 29, Tabela A6, Tabela A16**) można stwierdzić, że tak niewielkie różnice w stężeniu tych modyfikatorów polarnych mogły spowodować znaczące różnice w zawartości struktur winylowych w polimerze. Pomijając dodatni lub ujemny wpływ mieszanych modyfikatorów polarnych na zawartość struktur izomerycznych 1,2 butadienu w łańcuchu polimerowym, należy zwrócić uwagę, że zastosowanie wszystkich mieszanych modyfikatorów polarnych, oprócz [SMT/TMEDA], spowodowało znaczący wzrost wartości stałej szybkości polimeryzacji w porównaniu z użyciem odpowiednich zasad Lewisa. Wartości stałych szybkości polimeryzacji dla odpowiednich mieszanych modyfikatorów polarnych wynosiły odpowiednio: $k_p^{SMT/TMT} \sim 479 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, $k_p^{SMT/THF-DEA} \sim 558 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ oraz $k_p^{SMT/DTP} \sim 638 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, a zawartość struktur winylowych w polimerze wynosiła $\sim 57\%$. Otrzymane wyniki potwierdziły informacje⁶⁸, że dodatek kwasów Lewisa do zasad Lewisa znacząco zwiększa wartość stałej szybkości polimeryzacji.

Najbardziej znaczący efekt zwiększenia stałej szybkości polimeryzacji zaobserwowano dla układu [SMT/DMEAE], jako mieszanego modyfikatora polarnego. Ponownie użycie mieszaniny SMT i DMEAE w trakcie polimeryzacji anionowej 1,3-butadienu doprowadziło do uzyskania nieoczekiwanych wyników. W poprzednim etapie badań (**Rozdział 4.2**) zastosowanie mieszaniny SMT i DMEAE umożliwiło uzyskanie polibutadienu o nadzwyczaj wysokiej zawartości grup winylowych (¹H NMR: 88%, ¹³C NMR: 96%) (**Tabela A14**). Wykonanie pomiarów kinetyki reakcji polimeryzacji 1,3-butadienu w obecności [SMT/DMEAE] było niezwykle trudne i wymagało kilku prób, ponieważ wyznaczona stała

szybkości reakcji polimeryzacji jest większa niż $k_p^{SMT/DMEAEAE} > 5500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ co wiąże się z tym, że reakcja jest kompletna w przeciągu niespełna trzech minut (**Tabela 16, Rysunek 50**). Tak szybka reakcja wiąże się w bardzo dużą i intensywną generacją ciepła, którego nie można było odebrać z układu w tak krótkim czasie stosując standardowy zestaw polimeryzacyjny. Pomimo zastosowania w tym przypadku dodatkowego i bardzo intensywnego chłodzenia reaktora obserwowano wzrost temperatury polimeryzacji do wartości $\sim 100^\circ\text{C}$. W związku z czym wyznaczona stała szybkości reakcji odpowiada bardziej procesowi adiabatycznemu niż procesowi izotermicznemu. Pomimo tak szybkiej reakcji i bardzo wysokich temperatur, użycie $[\text{SMT}/\text{DMEAEAE}]/\text{BuLi} = 1,13$ pozwoliło na uzyskanie polibutadienu o stosunkowo niskiej dyspersyjności ($M_w/M_n \sim 1,1$) i zawartości grup winylowych wynoszącej $\sim 83\%$ ($^1\text{H NMR}$). Mieszany modyfikator polarny $[\text{SMT}/\text{DMEAEAE}]$ jest niewątpliwie najbardziej aktywnym modyfikatorem polarnym spośród wszystkich znanych i zbadanych modyfikatorów, gdyż umożliwia on otrzymanie polibutadienu z bardzo wysoką zawartością struktur izomerycznych 1,2 butadienu przy bardzo wysokiej stałej szybkości reakcji.

Ostatnim etapem badań, było sprawdzenie wpływu zsyntezowanych na potrzeby pracy związków kwasowo-zasadowych (S-bDMAP, S-DMAEMAE, S-DMAEE), tworzących kompleks σ - μ z centrum aktywnym, na kinetykę anionowej polimeryzacji 1,3-butadienu. Z uzyskanych wyników badań (**Tabela 16, Rysunek 50**) można wywnioskować, że obecność kompleksu typu σ - μ w dużym stopniu spowalnia reakcję polimeryzacji, gdyż uzyskane wartości k_p były zbliżone do tych dla polimeryzacji przeprowadzonych w obecności wyłącznie bimetalicznego kompleksu typu μ (SMT). Użycie modyfikatorów kwasowo-zasadowych umożliwiło uzyskanie polibutadienu z zawartością grup winylowych wynoszącą $\sim 40\%$ dla S-bDMAP i S-DMAEMAE oraz $\sim 17\%$ dla S-DMAEE, i bardzo zbliżonym stosunkiem *cis/trans*, przy czym wartości stałych szybkości wynosiły odpowiednio $k_{app}^{S-bDMAP} \sim 133 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, $k_{app}^{S-DMAEMAE} \sim 91 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ oraz $k_{app}^{S-DMAEE} \sim 66 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. Pomimo tego, że zaobserwowano (**Rysunek 38**) silniejszy wpływ zmiennego stężenia związków kwasowo-zasadowych na zawartość struktur winylowych w polibutadienie niż w przypadku użycia SMT, to nie zaobserwowano wzrostu wartości stałej szybkości reakcji, tak jak przy zastosowaniu mieszanych modyfikatorów polarnych (kompleks $\sigma+\mu$).

4.6 Pomiary entalpii interakcji modyfikatorów polarnych z *n*-butylolitem oraz entalpii addycji w polimeryzacji anionowej butadienu

W literaturze^{58,109,113} podaje się, że entalpia interakcji ($\Delta H_{\text{MOD}/\text{BuLi}}$) modyfikatora polarnego z centrum aktywnym polimeryzacji w znaczącym stopniu wpływa na zawartość poszczególnych jednostek izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym. Ustalono^{58,109}, że $\Delta H_{\text{MOD}/\text{BuLi}}$ dla trietyloaminy (TEA) wynosi 5 kJ/mol a dla TMEDA 43,1 kJ/mol. Analiza entalpii interakcji modyfikatora z inicjatorem (*n*-butylolit) prowadzi do wniosku, że TMEDA ($V \sim 73\%$) wykazując większą $\Delta H_{\text{MOD}/\text{BuLi}}$ równocześnie umożliwia wprowadzenie większej zawartości grup winylowych w łańcuch polimerowy niż TEA ($V \sim 21\%$). Nie odnaleziono jednak w literaturze danych na temat szczegółowego porównania i analizy szerszej gamy modyfikatorów polarnych i ich relacji z zawartością struktur izomerycznych butadienu.

4.6.1 Podstawy obliczeniowe entalpii interakcji modyfikatorów polarnych z *n*-butylolitem oraz entalpii polimeryzacji addycji butadienu

Entalpię interakcji modyfikatorów polarnych z *n*-butylolitem wyznaczono poprzez rejestrację zmian cieplnych w specjalnie do tego celu przygotowanym kalorymetrze (**Rozdział 7.3**). Ciepło interakcji obliczono na podstawie równania:

$$q = \Delta T \cdot \sum n_i \cdot Cp \quad (32)$$

gdzie: Cp to pojemność cieplna rozpuszczalnika, ΔT to zmiana temperatury mieszaniny reakcyjnej przed (T_{n-1}) i po (T_n) dodaniu porcji modyfikatora polarnego:

$$\Delta T = T_n - T_{n-1} \quad (33)$$

a $\sum n_i$ to suma wszystkich składników mieszaniny reakcyjnej wyrażonej w molach (rozp – rozpuszczalnik – cykloheksan lub toluen, MOD – modyfikator polarny, BuLi – *n*-butylolit):

$$\sum n_i = n_{\text{rozp}} + \sum n_{\text{MOD}} + n_{\text{BuLi}} \quad (34)$$

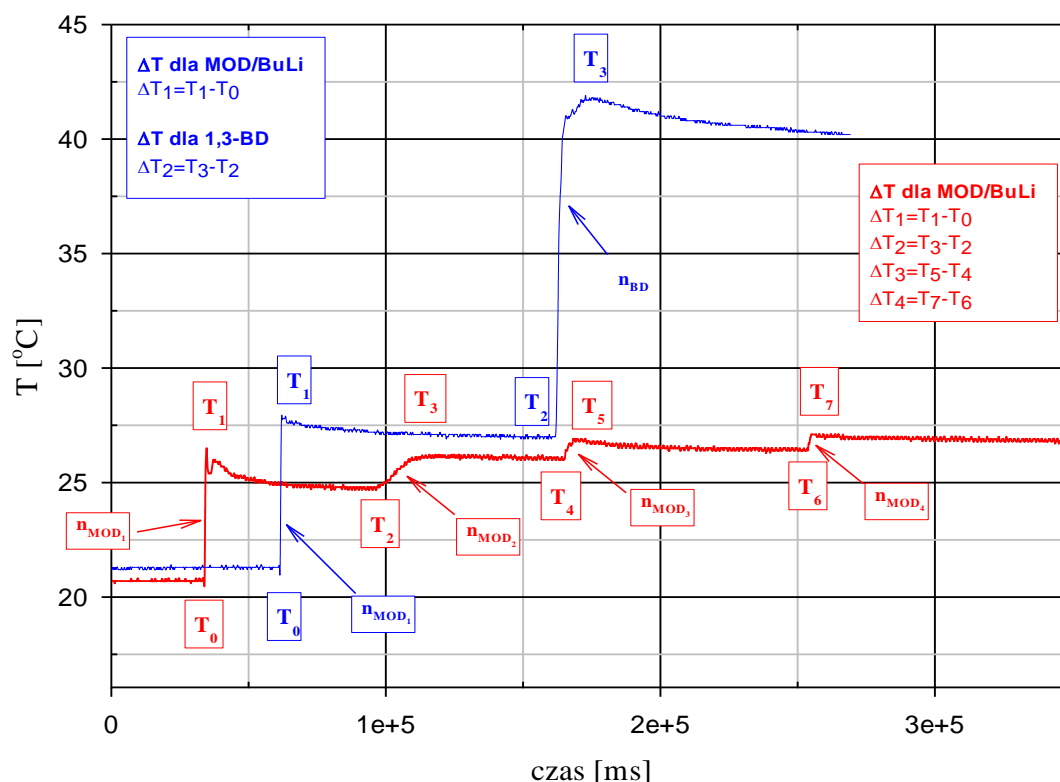
zaś $\sum n_{\text{MOD}}$ to suma moli wszystkich porcji modyfikatora polarnego dodanego do mieszaniny reakcyjnej:

$$\sum n_{\text{MOD}} = n_{\text{MOD}_1} + n_{\text{MOD}_2} + \dots + n_{\text{MOD}_i} \quad (35)$$

Entalpię interakcji MOD/BuLi wyznaczono na podstawie obliczonego ciepła interakcji odnosząc ją do ilości moli *n*-butylolitu

$$\Delta H_{\text{MOD}/\text{BuLi}} = q/n_{\text{BuLi}} \quad (36)$$

Przykładowy zapis zmian cieplnych przy zastosowaniu zmiennego jak i równomolowego stężenia TMEDA/BuLi oraz dla dodatku 1,3-butadienu przedstawiono na **rysunku 51**. Wszystkie dane z pomiarów zebrano w **tabelach A22 – A26**.



Rysunek 51 Zapis zmian temperatury dla zmiennego stężenia TMEDA/BuLi (kolor czerwony), równomolowego stosunku TMEDA/BuLi oraz dla dodatku 1,3-butadienu (kolor niebieski)

Ciepło polimeryzacji butadienu wyznaczono w analogiczny sposób jak ciepło interakcji MOD/BuLi, uwzględniając w równaniach ilość moli 1,3-butadienu (n_{BD}):

$$\sum n_i = n_{rozp} + \sum n_{MOD} + n_{BuLi} + n_{BD} \quad (37)$$

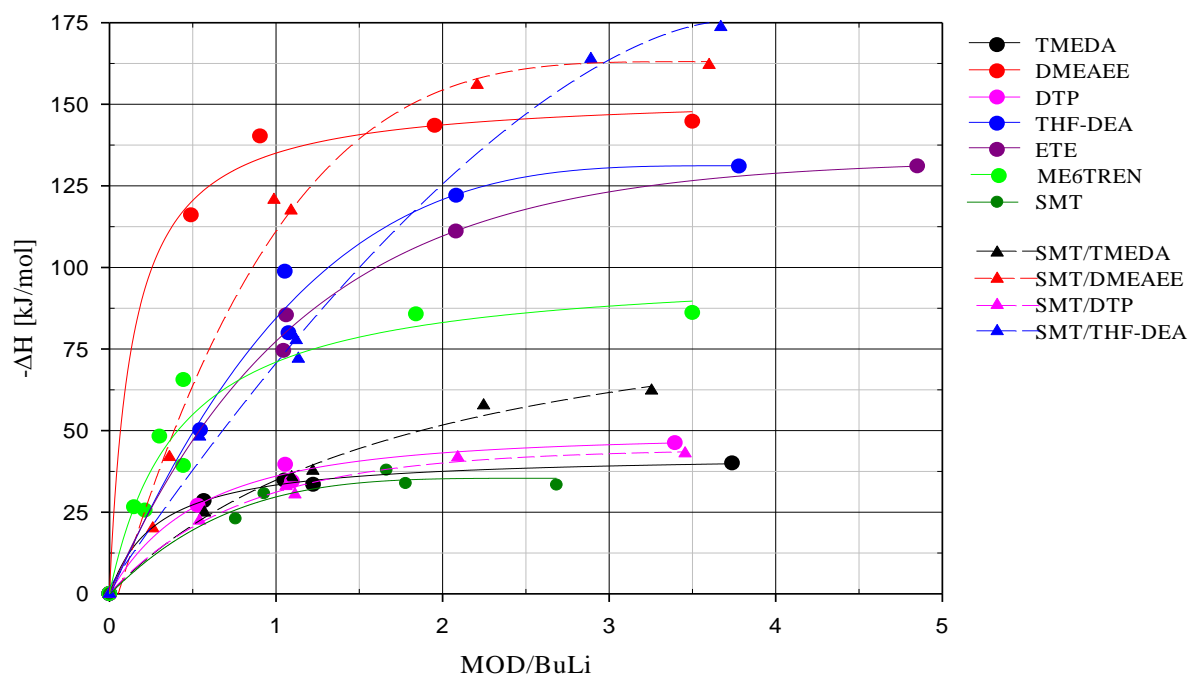
Entalpię polimeryzacji wyrażono jako stosunek wydzielanego ciepła do ilości moli 1,3-butadienu:

$$\Delta H_{BD} = q/n_{BD} \quad (38)$$

4.6.2 Relacja między entalpią interakcji a stężeniem modyfikatora polarnego

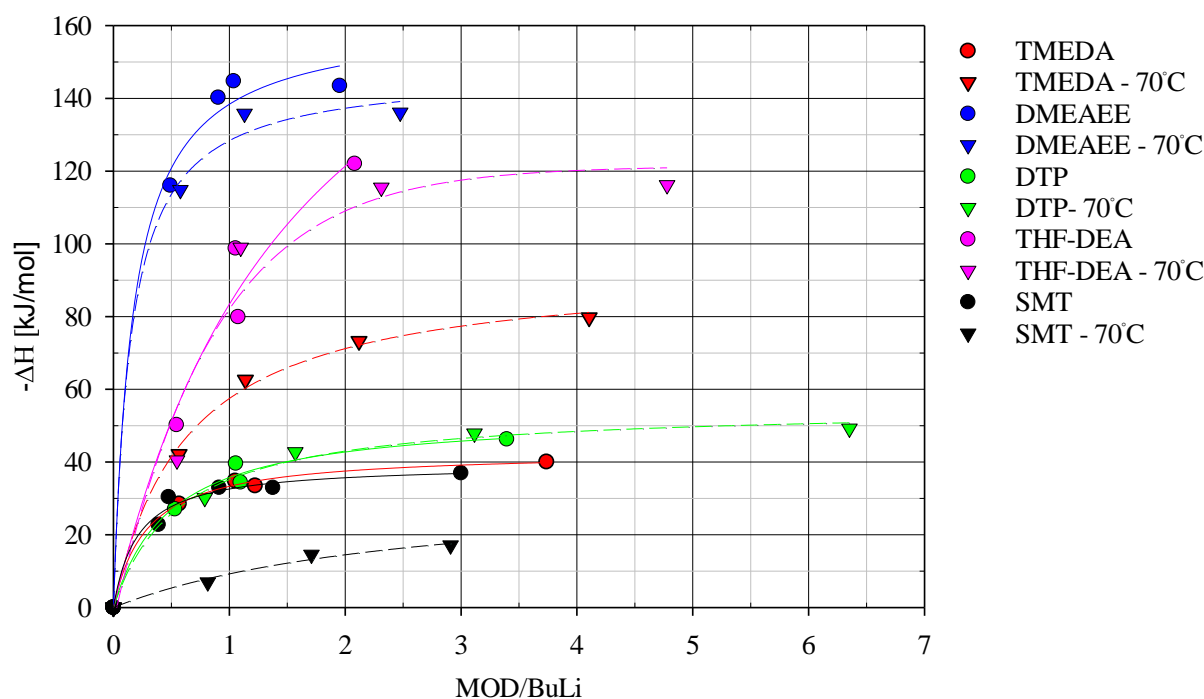
W celu potwierdzenia metody badawczej, uzyskane w niniejszej pracy wartości entalpii interakcji dla TMEDA (-40 kJ/mol) porównano z danymi literaturowymi, uzyskując bardzo podobne wartości: $\Delta H_{\text{TMEDA/BuLi}} = -43,1^{58,109}; -51,3^{169}$ kJ/mol. Niewielkie różnice między danymi literaturowymi oraz wynikiem eksperymentalnym mogą być spowodowane dokładnością metody i aparatury pomiarowej.

W niniejszej pracy wykazano, że wartość entalpii interakcji uzyskana dla pomiarów przeprowadzonych wyłącznie dla równomolowych stosunków MOD/BuLi (**Rysunek 51** – niebieski przebieg) jest równa równomolowej wartości entalpii interakcji uzyskanej w trakcie stopniowej addycji modyfikatora polarnego (**Rysunek 51** – czerwony przebieg). Świadczy to o tym, że stopniowa addycja modyfikatora polarnego do *n*-butylolitu nie wpływa na wartość ΔH przypadającą na dowolny stosunek MOD/BuLi. Na podstawie uzyskanych danych obliczono i wykreślono zależności entalpii interakcji MOD→BuLi od rosnącego stężenia modyfikatora polarnego (**Rysunek 52**) uzyskując funkcję o charakterze logarytmicznym z widocznym obszarem *plateau*, analogicznym jak w przypadku wpływu MOD/BuLi na zawartość grup winylowych.



Rysunek 52 Porównanie zależności entalpii interakcji MOD→BuLi od stężenia modyfikatora polarnego w temperaturze pokojowej

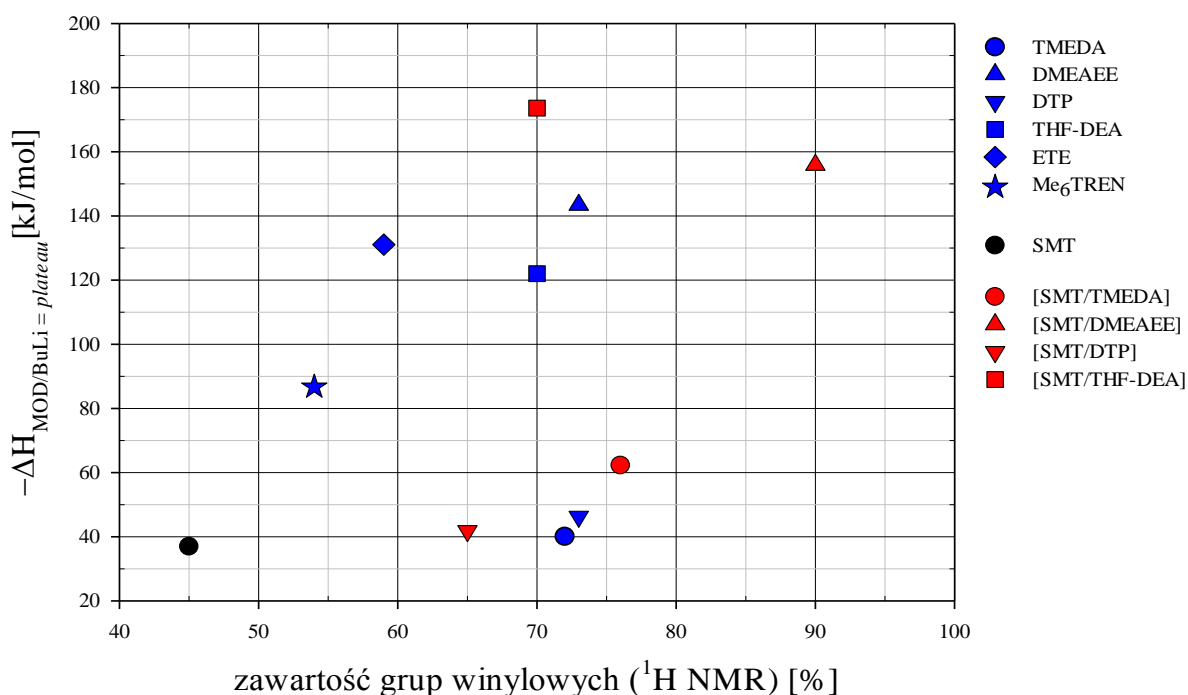
Na podstawie **rysunku 52** można stwierdzić, że stopień interakcji mieszanych modyfikatorów polarnych (**Tabela A23**) oraz zasadowych modyfikatorów polarnych (**Tabela A22**) jest bardzo zbliżony, lub w niektórych przypadkach większy dla mieszanych modyfikatorów polarnych. Spodziewano się, że entalpia interakcji mieszanych modyfikatorów polarnych będzie znacznie większa, tak jak w przypadku synergicznego efektu kwasu i zasady Lewisa na zawartość grup winylowych. Porównywalny stopień interakcji może świadczyć o tym, że zarówno zasadowe jak i mieszane modyfikatory polarne w zbliżony sposób oddziałują z *n*-butylolitem, natomiast w różny sposób wpływają na gęstość elektronową w zdelokalizowanym anionie polibutadienyliowym. Zmierzono również efekt cieplny interakcji modyfikatora kwasowego (SMT) z zasadowym (TMEDA, DMEAEE, DTP, THF-DEA), jednakże obliczona entalpia interakcji przypadająca na SMT w odniesieniu do entalpii interakcji z *n*-butylolitem była stosunkowo niska i mieściła się w zakresie od -1,33 do -7,69 kJ/mol i może świadczyć o interakcji par elektronowych zasad Lewisa z metalem w grupie alkoksylovej SMT (**Tabela A24**).



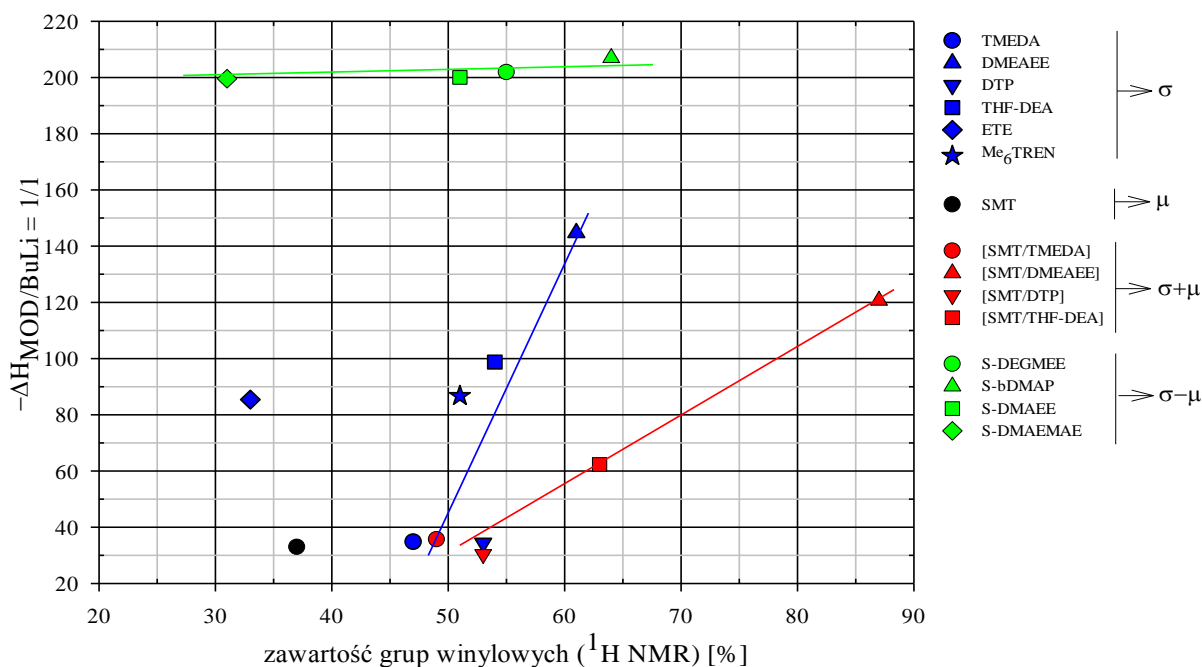
Rysunek 53 Porównanie zależności entalpii interakcji MOD→BuLi od stężenia modyfikatora polarnego w temperaturze pokojowej oraz temperaturze 70°C

Jako że badania wpływu zmiennego stężenia MOD/BuLi na zawartość struktur izomerycznych 1,3-butadienu w łańcuchu polimerowym prowadzono w wysokiej temperaturze, dla wybranych zasad Lewisa oraz SMT sprawdzono poziom interakcji ($\Delta H_{\text{MOD/BuLi}}$) w temperaturze $\sim 70^\circ\text{C}$. Przeprowadzone pomiary oraz analizy wykazały, że dla DMEAEE, DTP oraz THF-DEA

poziom interakcji jest bardzo zbliżony, natomiast $\Delta H_{\text{MOD}/\text{BuLi}}$ dla TMEDA jest niemalże dwukrotnie większy a dla SMT dwukrotnie mniejszy w temperaturze $\sim 70^\circ\text{C}$ (**Rysunek 53**, **Tabela A26**) co jest najprawdopodobniej związane z różnym powinowactwem modyfikatorów polarnych do interakcji z bardziej zagregowanymi formami *n*-butylolitu. Mając na uwadze fakt, że Bandermann i inni^{58,109} doszli do wniosku, że im większa (bardziej ujemna) entalpia interakcji tym większa zawartość grup winylowych w łańcuchu polimerowym, na **rysunku 54** porównano obszary *plateau* grup winylowych uzyskanych w poprzednim etapie badań (**Tabela 14**) z wartościami entalpii interakcji dla najwyższych stosunków molowych ($\Delta H_{\text{MOD}/\text{BuLi}} = \text{plateau}$) (**Tabela A22**, **Tabela A23**). Dodatkowo, na **rysunku 55** zestawiono zawartość grup winylowych (**Tabela 14**) oraz wartości entalpii interakcji przypadające na równomolowy stosunek MOD/BuLi = 1/1 (**Tabela A22**, **Tabela A23**, **Tabela A25**).



Rysunek 54 Porównanie zawartości grup winylowych oraz entalpii interakcji MOD→BuLi przypadających na obszary *plateau* grup winylowych



Rysunek 55 Porównanie zawartości grup winylowych oraz entalpii interakcji MOD→BuLi otrzymanych dla równomolowych stosunków MOD/BuLi = 1/1

Analizując uzyskane zestawienia nie odnaleziono korelacji między zawartością grup winylowych w łańcuchu polimerowym oraz poziomem interakcji w obszarach *plateau* (Rysunek 54). Taką korelację natomiast zaobserwowano osobno dla trzech typów modyfikatorów polarnych, porównując uzyskane wartości grup winylowych oraz $\Delta H_{\text{MOD/BuLi}}$ przypadający na równomolowy stosunek MOD/BuLi (Rysunek 55). Wraz ze wzrostem entalpii interakcji zawartość grup winylowych w łańcuchu polimerowym rośnie, jednakże zależność ta jest różna dla każdego rodzaju kompleksu. Warto zauważyć, że dla kompleksów typu $\sigma-\mu$ uzyskano najwyższe i prawie dwukrotnie większe wartości entalpii interakcji (Tabela A25) niż dla innych modyfikatorów polarnych. Ponadto dla kompleksów typu $\sigma-\mu$ zależność $\Delta H_{\text{MOD/BuLi}}$ od zawartości grup 1,2 wykazuje charakter zbliżony do charakteru prostoliniowego a wartość $\Delta H_{\text{MOD/BuLi}}$ wynosi około -200 kJ/mol.

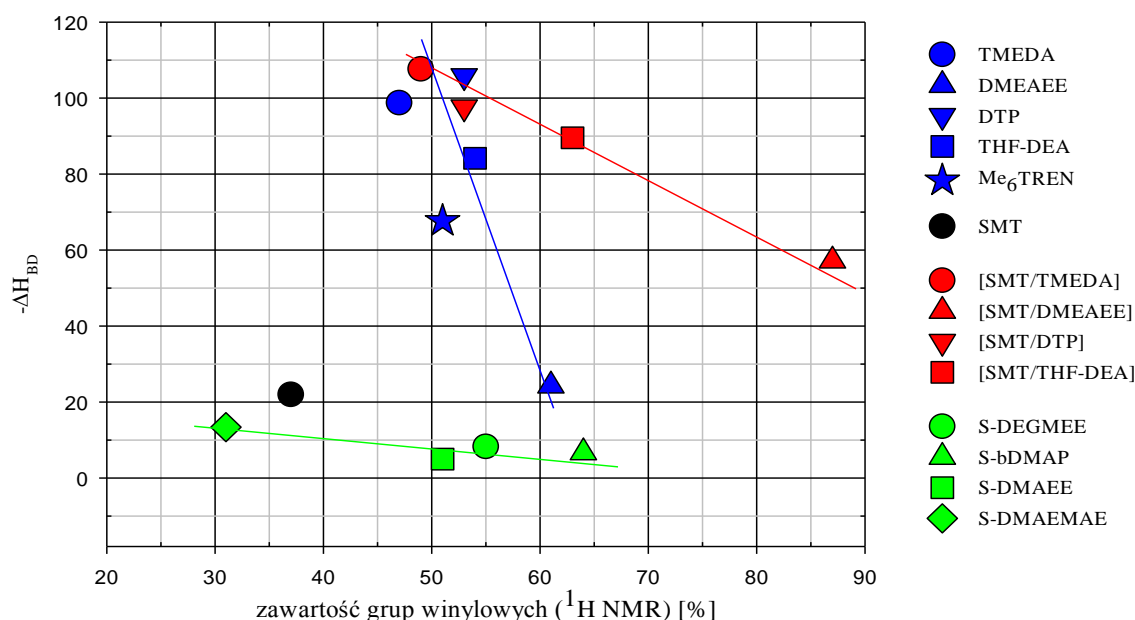
Podsumowując informacje zebrane na rysunkach 52, 54 i 55 można stwierdzić, że wraz ze wzrostem stężenia MOD/BuLi rośnie entalpia interakcji $\Delta H_{\text{MOD/BuLi}}$ jednakże poziom interakcji słabnie w kierunku wyższego stężenia modyfikatora polarnego. Brak relacji między zawartością grup winylowych a entalpią interakcji przypadającą na obszary *plateau*, w porównaniu z zależnościami uzyskanymi dla stężenia MOD/BuLi = 1/1, świadczy o tym, że gdy stosuje się większe stężenia MOD/BuLi $\gg 1$ mogą się pojawić dodatkowe czynniki decydujące o zawartości struktur 1,2 butadienu, takie jak zawady steryczne. Pomimo tego, że

wartość $\Delta H_{\text{MOD/BuLi}}$ w obszarze *plateau* jest większa niż dla $\text{MOD/BuLi} = 1/1$ to przyrost zawartości grup winylowych nie jest proporcjonalny do przyrostu entalpii interakcji. Można to tłumaczyć tym, że wraz ze wzrostem stężenia MOD/BuLi stopień interakcji słabnie natomiast zagęszczenie przestrzenne modyfikatora polarnego w obrębie zdelokalizowanego anionu polibutadienyłowego rośnie. Należałoby się spodziewać, że wraz ze wzrostem stężenia MOD/BuLi gęstość elektronowa w obrębie węgla γ rośnie proporcjonalnie, jednakże mając na uwadze powyższe wyniki można przypuszczać, że omawiana gęstość elektronowa rośnie tylko do poziomu, przy którym powyżej pewnego stężenia MOD/BuLi zmiany w lokalizacji ładunku są nieznaczne. Jednocześnie, zwiększenie gęstości elektronowej na węglu γ oraz rosnące zagęszczenie przestrzenne modyfikatorów polarnych wraz ze wzrostem stężenia MOD/BuLi powoduje, że przede wszystkim rośnie prawdopodobieństwo addycji butadienu według mechanizmu 1,2 niż 1,4, co uniemożliwia powiązanie zawartości grup winylowych z entalpią interakcji w obszarze *plateau*. Podobna relacja została zaobserwowana przy zastosowaniu równomolowych ilości kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych, gdzie dla zbliżonej wartości entalpii interakcji ($\Delta H_{\text{MOD/BuLi}} = -200 \text{ kJ/mol}$) uzyskano zawartość grup winylowych od ~30% do ~65%. Kwasowo-zasadowe modyfikatory polarne tworzą bardziej zwarte przestrzenie kompleksy $\sigma-\mu$ (**Rozdział 4.3**) i wymuszają bliskie położenie σ -donorowych grup względem grupy alkoksylowej, która, tworząc kompleks μ z centrum polimeryzacji wykazuje znacznie większą entalpię interakcji w porównaniu z innymi modyfikatorami polarnymi. Grupy σ -donorowe poprzez kompleks μ wpływają na gęstość elektronową na węglu γ w zdelokalizowanym anionie polibutadienyłowym, co przekłada się na różną zawartość ugrupowań 1,2 w łańcuchu polimerowym i potwierdza zupełnie inny mechanizm destabilizacji centrum aktywnego polimeryzacji niż w przypadku mieszanych modyfikatorów polarnych tworzących kompleks typu $\sigma+\mu$.

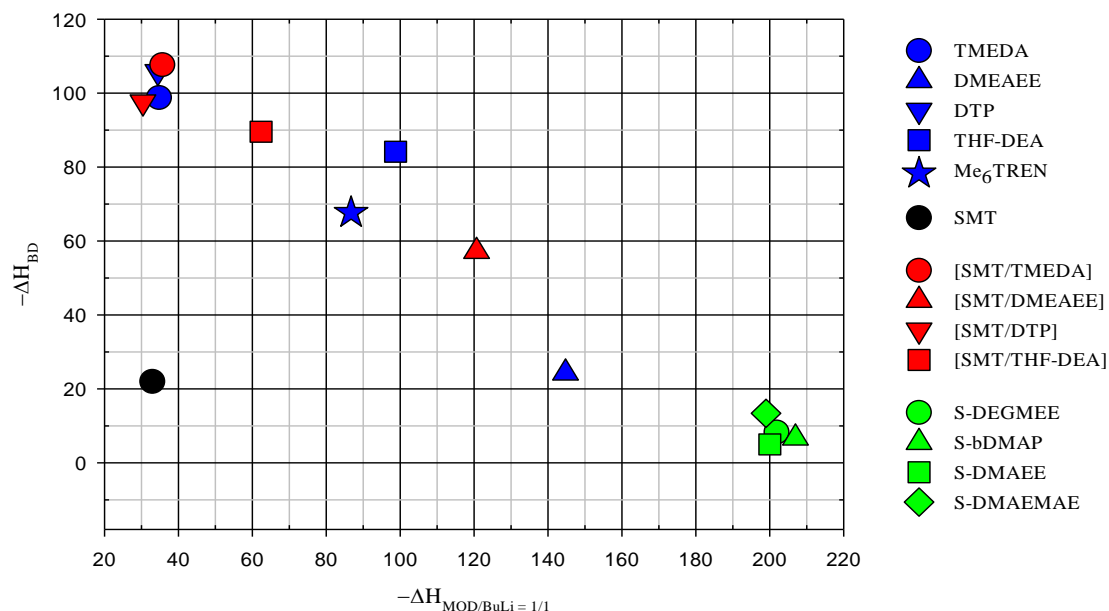
4.6.3 Entalpia polimeryzacji 1,3-butadienu w obecności modyfikatorów polarnych

Lebedev i inni^{170,171} stwierdzili, że w zależności od warunków reakcji i metody polimeryzacji (rodnikowa, koordynacyjna, anionowa) entalpia polimeryzacji 1,3-butadienu (ΔH_{BD}) może mieścić się w zakresie od ~51 do ~135 kJ/mol i jest mniejsza o ~13 kJ/mol dla mechanizmu 1,2 niż 1,4. Ponadto, ciepło polimeryzacji monomerów winylowych może być związane bezpośrednio z różnymi efektami energetycznymi, których nie można całkowicie oddzielić. Pierwszym, a zarazem największym energetycznie, jest reakcja rozerwania wiązania podwójnego, drugim, wpływ steryczny podstawników przy wiązaniu podwójnym oraz wpływ podstawników w łańcuchu polimerowym. Analiza wpływu tych efektów umożliwia wyznaczenie entalpii polimeryzacji butadienu metodami teoretycznymi¹⁷² dając wartość wypadkową wynoszącą $\Delta H_{BD} = \sim 73$ kJ/mol.

Jak wiadomo z literatury^{96,107,167} efekt cieplny anionowej polimeryzacji 1,3-butadienu może być dodatkowo związany z obecnością modyfikatorów polarnych, które wchodzi w interakcję z centrum aktywnym polimeryzacji tworząc dodatkowe bariery energetyczne. W związku z powyższym wykreślono zależność entalpii polimeryzacji 1,3-butadienu od zawartości grup winylowych (**Rysunek 56**) oraz entalpii interakcji MOD \rightarrow BuLi (**Rysunek 57**).



Rysunek 56 Porównanie zawartości grup winylowych oraz entalpii polimeryzacji 1,3-butadienu (ΔH_{BD}) otrzymanych dla równomolowych stosunków MOD/BuLi = 1/1

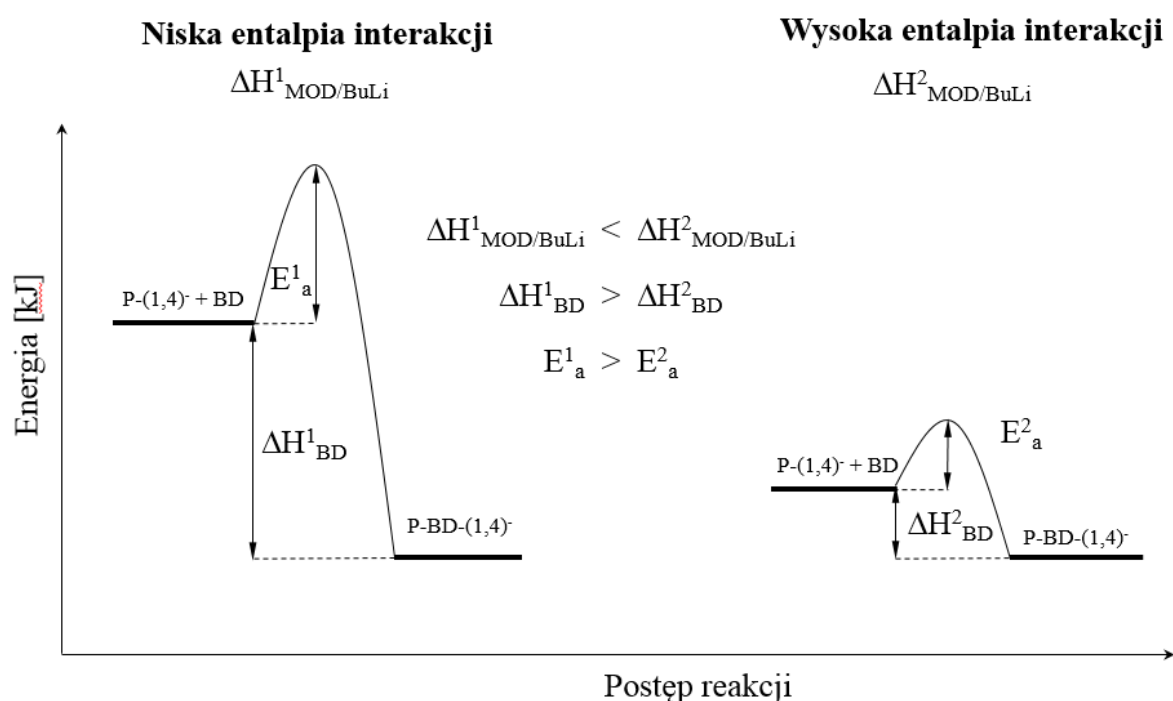


Rysunek 57 Porównanie entalpii interakcji ($\Delta H_{\text{MOD}/\text{BuLi}}$) oraz entalpii polimeryzacji 1,3-butadienu (ΔH_{BD}) otrzymanych dla równomolowych stosunków $\text{MOD}/\text{BuLi} = 1/1$

Z zestawionych danych można wywnioskować, że wraz ze wzrostem zawartości struktur 1,2 w łańcuchu polimerowym maleje entalpia polimeryzacji 1,3-butadienu (ΔH_{BD}). Zestawienie uzyskanych wyników, podobnie jak dla wpływu entalpii interakcji $\text{MOD} \rightarrow \text{BuLi}$ (**Rysunek 55**), umożliwiło wykreślenie trzech niezależnych trendów odpowiadających kompleksom typu σ , $\sigma-\mu$ oraz $\sigma+\mu$. Najwyższe wartości $\Delta H_{\text{BD}} = \sim 100$ kJ/mol uzyskano dla TMEDA i DTP oraz odpowiadającym im mieszanym modyfikatorom polarnym z SMT, a najniższe wartości $\Delta H_{\text{BD}} = \sim 10$ kJ/mol dla wszystkich modyfikatorów tworzących kompleks typu $\sigma-\mu$ oraz μ (SMT). Bardzo zbliżone wartości ΔH_{BD} oraz zawartości grup winylowych dla TMEDA i [SMT/TMEDA] oraz DTP i [SMT/DTP] świadczą o tym, że bariera energetyczna kompleksów typu σ oraz $\sigma+\mu$ jest na podobnym poziomie, a bariera energetyczna kompleksu μ w mieszanym modyfikatorze polarnym jest obniżona poprzez obecność σ -donorowych grup.

Na **rysunku 57** można zauważyć, że dla modyfikatorów polarnych tworzących kompleksy typu σ , $\sigma-\mu$ oraz $\sigma+\mu$ istnieje liniowa zależność między entalpią polimeryzacji 1,3-butadienu (ΔH_{BD}) a entalpią interakcji $\text{MOD} \rightarrow \text{BuLi}$ ($\Delta H_{\text{MOD}/\text{BuLi}}$). Wraz ze wzrostem $\Delta H_{\text{MOD}/\text{BuLi}}$ proporcjonalnie maleje ΔH_{BD} , co jednoznacznie związane jest z tym, że tworzą się silniejsze bariery energetyczne i zmienia się poziom energetyczny zdelokalizowanego anionu polibutadienyliowego. Wartość entalpii dla kwasowego modyfikatora polarnego odbiega od liniowej zależności, jednakże SMT tworzy zwarty bimetaliczny kompleks typu μ , który z powodu braku σ -donorowych grup charakteryzuje się zupełnie innym poziomem energetycznym.

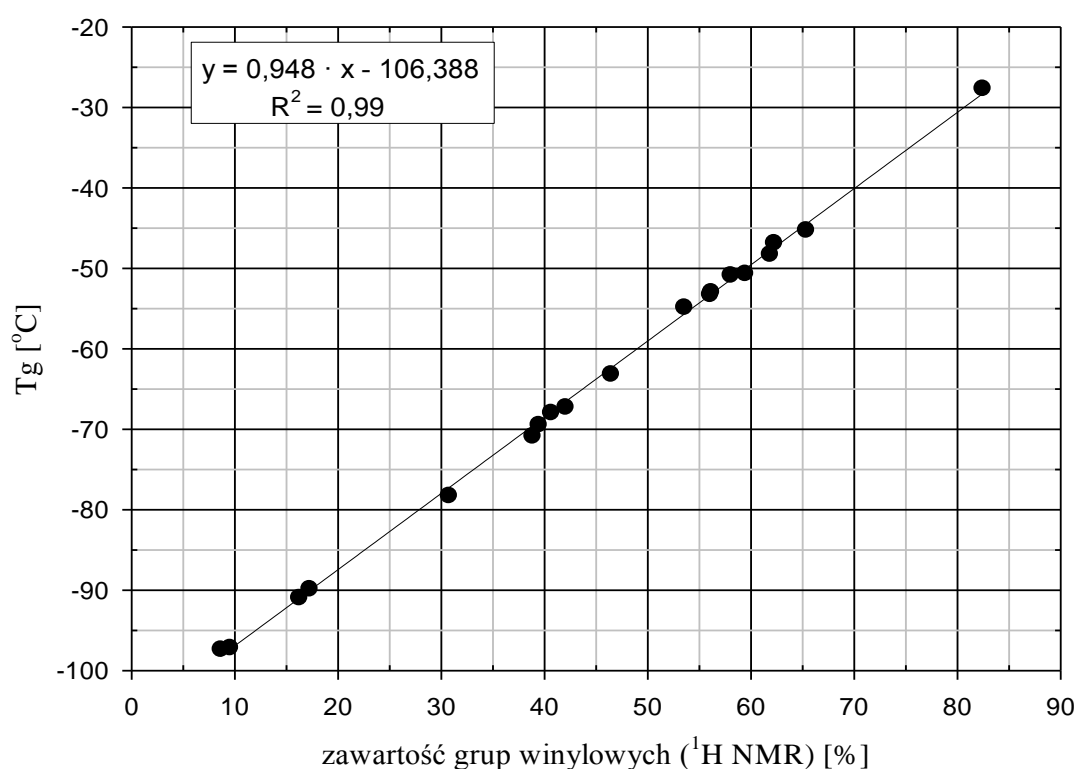
Wpływ omawianych modyfikatorów polarnych na poziomy energetyczny przedstawiono na **rysunku 58**, gdzie poziom energetyczny zdelokalizowanego anionu polibutadienyłowego (P-(1,4)⁻ + BD) dla słabo oddziaływującego modyfikatora polarnego ($\Delta H_{\text{MOD/BuLi}}^1$) znajduje się wyżej niż dla modyfikatora polarnego wykazującego większą entalpię interakcji ($\Delta H_{\text{MOD/BuLi}}^2$). Jako że poziom energetyczny produktu (P-BD-(1,4)⁻) uzyskanego w wyniku addycji 1,3-butadienu (BD) do P-(1,4)⁻ jest taki sam dla omawianych przykładów, niezależnie od wyjściowego $\Delta H_{\text{MOD/BuLi}}$, można stwierdzić, że $\Delta H_{\text{BD}}^1 > \Delta H_{\text{BD}}^2$, tym samym wartość entalpii polimeryzacji jest mniejsza przy zastosowaniu silnie oddziaływujących modyfikatorów polarnych. Proporcjonalnie do obniżania poziomu energetycznego P-(1,4)⁻, związanego ze wzrostem interakcji MOD→BuLi zmniejsza się poziom energii aktywacji ($E_a^1 > E_a^2$), który jak wykazał Hsu i inni¹¹⁷ obniża się wraz z rosnącym stężeniem modyfikatora polarnego. Niemniej jednak obecność modyfikatorów polarnych powoduje tworzenie nowych wiązań kompleksujących, których rozerwanie musi nastąpić aby miało miejsce przyłączenie kolejnej jednostki monomerycznej do zdelokalizowanego centrum aktywnego.



Rysunek 58 Schemat profilu energetycznego addycji monomeru 1,3-butadienu (BD) do zdelokalizowanego anionu polibutadienyłowego ((P-(1,4)⁻) w zależności od entalpii interakcji modyfikatora polarnego z *n*-butylolem ($\Delta H_{\text{MOD/BuLi}}$)

4.7 Wpływ zawartości grup winylowych na temperaturę zeszklenia polibutadienu

Polimery uzyskane w trakcie badań kinetyki polimeryzacji (**Tabela 16**) poddano również analizie DSC mającej na celu wyznaczenie temperatury zeszklenia polibutadienu (T_g). Na podstawie informacji znalezionych w literaturze stwierdzono, że zawartość poszczególnych struktur izomerycznych butadienu znacząco wpływa na wartość temperatury zeszklenia polimeru (**Tabela 4**). W związku z tym, że zastosowanie modyfikatorów polarnych z grupy zasad i kwasów Lewisa w przeważający sposób wpływa na zawartość grup winylowych w polibutadienie wykreślono zależność T_g polibutadienu od zawartości struktur 1,2 (**Rysunek 59**).



Rysunek 59 Zależność temperatury zeszklenia polimeru (T_g) od zawartości grup winylowych w polibutadienie, gdzie w równaniu $y = a \cdot x - b$ zawartość grup winylowych uzyskana za pomocą $^1\text{H NMR}$ to x a wartość temperatury zeszklenia polibutadienu to y

Wyznaczona zależność temperatury zeszklenia (T_g) od zawartości grup winylowych w polibutadienie wykazuje charakter prostoliniowy i taki typ zależności jest powszechnie stwierdzony^{7,173-176}, niemniej jednak w pracach¹⁷⁷⁻¹⁷⁹ można odnaleźć informacje, że wartości T_g polibutadienu zmieniają się również ze zmiennym stosunkiem *cis/trans*, i według Colby'ego¹⁷⁸ T_g polibutadienu rośnie ze wzrostem stosunku *cis/trans*, a według Groenewouda¹⁷⁹ relacja jest odwrotna. Stosunkowo niedawno Makhyanov i inni¹⁸⁰ wyznaczyli relację między T_g a mikrostrukturą polibutadienów uzyskanych za pomocą polimeryzacji

koordynacyjnej oraz anionowej. Zastosowanie dwóch różnych technik polimeryzacji, umożliwia uzyskanie polimerów o sumarycznie takiej samej zawartości struktur izomerycznych butadienu ale o zupełnie różnym sposobie ich rozmieszczenia w łańcuchu polimerowym. W swoich badaniach doszli oni do wniosku, że w przypadku losowego i statystycznego rozmieszczenia struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym (polimeryzacja anionowa), T_g polibutadienu w sposób liniowy koreluje z zawartością grup winylowych. W przypadku, gdy struktury izomeryczne występują w formie mikrobloków (polimeryzacja koordynacyjna) to T_g polibutadienu zależy bardziej od długości bloków i ich rozmieszczenia aniżeli od sumarycznej zawartości poszczególnych struktur izomerycznych. Dlatego polibutadieny uzyskane w trakcie polimeryzacji anionowej posiadające taką samą zawartość grup 1,2, ale różny stosunek *cis/trans* będą wykazywać bardzo zbliżone wartości T_g . Badając temperaturę zeszklenia polimeru należy więc zawsze wziąć pod uwagę budowę łańcucha, lokalne i segmentowe (mikrobloki) oddziaływania wewnątrzłańcuchowe i międzylańcuchowe oraz wpływy steryczne podstawników.

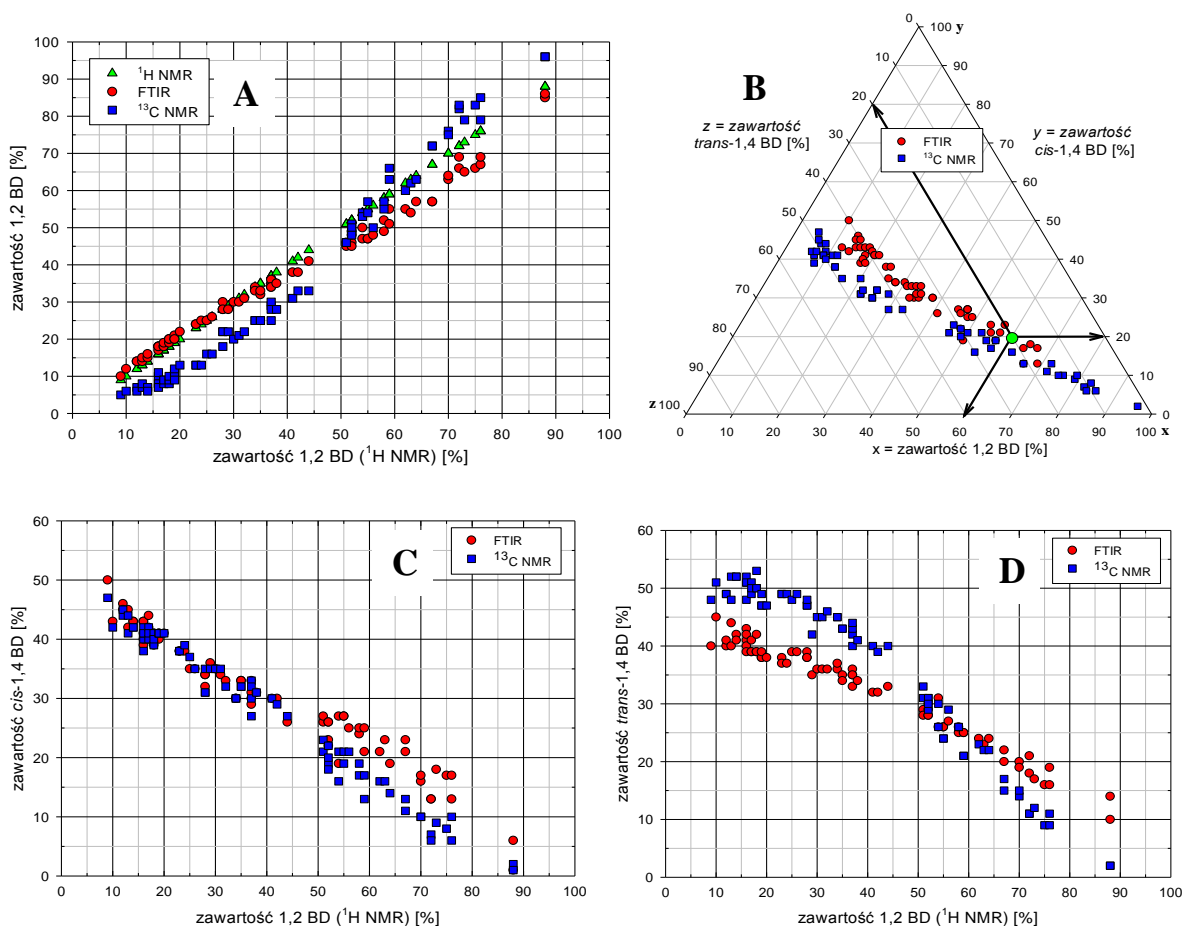
Wzrost wartości T_g wraz ze wzrostem zawartości grup winylowych w polibutadienie, potwierdza informacje literaturowe na temat wpływu podstawników bocznych na temperaturę zeszklenia polimerów^{8,9}. Poliizopren w stosunku do polibutadienu posiada dodatkową grupę metylową w strukturze monomeru i dlatego polimer wykazuje stosunkowo wyższe T_g .

4.8 Różnice w wynikach wyznaczania zawartości struktur izomerycznych butadienu w zależności od metody analitycznej

W niniejszej pracy posłużono się trzema metodami analitycznymi: spektroskopią w podczerwieni (IR) z techniką wielokrotnego całkowitego odbicia wewnętrznego (ATR) z zastosowaniem transformacji Furiera (FT), spektroskopią magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) izotopu wodoru ^1H oraz węgla ^{13}C . Powyższe metody zastosowano w celu wyznaczenia zawartości i rozmieszczenia struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym. Do obliczenia składu łańcuchów polimerowych wykorzystano metodykę opisaną w **rozdziałach 2.2.1** i **2.2.2**, zaproponowaną między innymi przez Hamptona (ATR-FT-IR)³⁴, Yoshiokę (^1H NMR)⁴⁵ oraz Sato (^{13}C NMR)¹⁴. Już w pierwszym etapie badań zaobserwowano różnice w obliczonych zawartościach struktur izomerycznych butadienu w zależności od zastosowanej metody analitycznej.

Zawartość poszczególnych struktur izomerycznych uzyskanych metodą ATR-FT-IR oraz ^{13}C NMR porównano z ^1H NMR (**Rysunek 60**). Spektroskopia w podczerwieni umożliwia wyznaczenie zawartości wszystkich struktur izomerycznych w łańcuchu polimerowym jednakże jest nieczuła na jakiegokolwiek zmiany w rozkładzie sekwencji struktur izomerycznych butadienu (**Rysunek 4**). Metoda ^1H NMR umożliwia dokładne wyznaczenie zawartości ugrupowań winylowych w polimerze w całym zakresie ich udziałów, ale pozwala na wyznaczenie zawartości struktur izomerycznych *cis*-1,4 oraz *trans*-1,4 butadienu tylko do ~35% zawartości grup winylowych. Powyżej tej wartości sygnały grup metinowych pochodzących od struktur *trans* (5,38 ppm) oraz *cis* (5,43 ppm) nakładają się na siebie i przesuwają w kierunku wyższej częstotliwości (**Rysunek 5**) uniemożliwiając precyzyjne obliczenia. Metoda ^{13}C NMR pozwala na wyznaczenie zawartości wszystkich trzech struktur izomerycznych butadienu oraz ich rozkładu na poziomie diad (**Rysunek 6**).

Na podstawie analizy informacji zebranych na **rysunku 60** można zauważyć, że zawartość grup winylowych zmierzona metodą ATR-FT-IR jest zgodna z zawartością wyznaczoną metodą ^1H NMR aż do 40% udziału tych grup w polimerze. Powyżej tego udziału między metodami ATR-FT-IR oraz ^1H NMR obserwuje się około 10% różnicę w wyznaczaniu zawartości tych grup.



Rysunek 60 Porównanie zawartości struktur izomerycznych butadienu w zależności od zastosowanej metody analitycznej

Dla zawartości grup winylowych mniejszych niż 50% metoda ^{13}C NMR, w porównaniu z ^1H NMR oraz ATR-FT-IR, dostarcza wartości mniejszych o $\sim 5\text{-}10\%$ zaś powyżej 60% zawartości grup 1,2, wartości uzyskane z ^{13}C NMR są o $\sim 5\%$ wyższe (**Rysunek 60 – A**). Zawartość struktur izomerycznych *cis*-1,4 oraz *trans*-1,4 butadienu wyznaczona metodą ^{13}C NMR oraz ATR-FT-IR, dla *cis*-1,4 są porównywalne do 40% zawartości grup winylowych, powyżej tej wartości zaobserwowano $\sim 5\text{-}10\%$ różnicę w wyznaczonych wartościach (**Rysunek 60 – C**). W przypadku struktur *trans*-1,4 zaobserwowano dwa trendy przecinające się przy 50% zawartości grup 1,2, gdzie poniżej tej wartości metoda ^{13}C NMR dostarcza $\sim 10\%$ wyższych wartości, a poniżej $\sim 5\%$, wartości niższych niż metoda ATR-FT-IR (**Rysunek 60 – D**).

Jedynie metoda ^{13}C NMR oraz ATR-FT-IR dostarczyły informacji o zawartości wszystkich trzech struktur izomerycznych, których sumaryczny udział w polimerze wynosi z definicji 100%. Dlatego ich zawartość i tym samym skład polimeru przedstawiono na wykresie

trójskładnikowym (trójkątnym) (**Rysunek 60 – B**). Zebrane informacje dodatkowo potwierdziły, że zastosowanie metody spektroskopii w podczerwieni oraz magnetycznego rezonansu jądrowego ^{13}C NMR do wyznaczania składu polibutadienu, prowadzi do pewnych zauważalnych różnic w uzyskanych wartościach. Niemniej jednak, każda z zastosowanych w pracy metod analitycznych wyznacza ten sam kierunek (trend) w tworzeniu się poszczególnych struktur izomerycznych butadienu w procesie polimeryzacji, dlatego też uzyskane w pracy wnioski na temat relacji pomiędzy zawartością tych struktur a rodzajem i stężeniem modyfikatorów polarnych są jak najbardziej słuszne.

Zależności pomiędzy metodami ATR-FT-IR, ^1H NMR oraz ^{13}C NMR w wyznaczaniu zawartości poszczególnych struktur izomerycznych zostały opisane za pomocą równań matematycznych o wzorze ogólnym:

$$y = y^0 + ax + bx^2 + cx^3 \quad (39)$$

gdzie, wartości stałych y^0, a, b, c zostały zebrane w **tabeli 17**.

Tabela 17 Wartości stałych równania $y = y^0 + ax + bx^2 + cx^3$ opisującego relację między wynikami uzyskanymi metodami ATR-FT-IR, ^1H NMR oraz ^{13}C NMR przy wyznaczaniu zawartości struktur izomerycznych butadienu (oznaczenia: $^{13}\text{C} = ^{13}\text{C}$ NMR, $^1\text{H} = ^1\text{H}$ NMR, FITR = ATR-FT-IR)

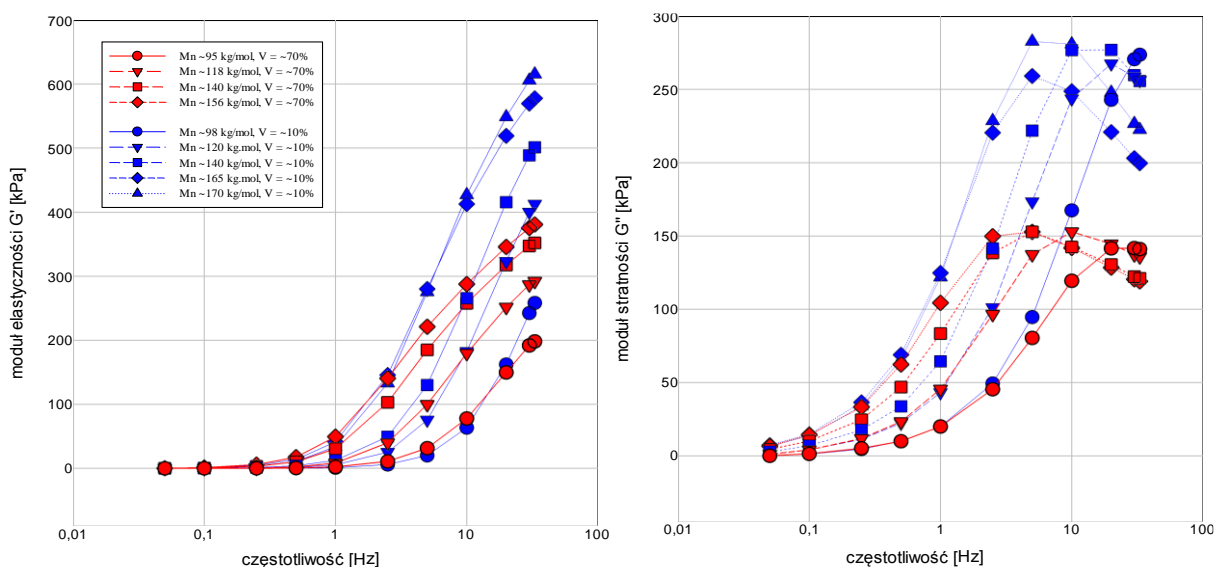
		$y = y^0 + ax + bx^2 + cx^3$					
	x	y	y⁰	a	b	c	R²
winył (V)	$V_{^1\text{H}}$	V_{FTIR}	-0,3668	1,3295	-0,0146	0,0001	0,996
	$V_{^1\text{H}}$	$V_{^{13}\text{C}}$	6,6313	-0,3491	0,0322	-0,0002	0,994
	$V_{^{13}\text{C}}$	V_{FTIR}	5,6077	1,5711	-0,0226	0,0002	0,992
cis-1,4 (C)	$C_{^{13}\text{C}}$	C_{FTIR}	1,4866	2,1741	-0,0680	0,0009	0,984
trans-1,4 (T)	$T_{^{13}\text{C}}$	T_{FTIR}	9,9563	0,9155	-0,0168	0,0002	0,979

W praktyce metoda ATR-FT-IR jest często wykorzystywana jako standardowa metoda pomiarowa np. przy kontroli jakości czy też w laboratoriach analitycznych oraz badawczych. Niemniej jednak, aby wyznaczyć skład polimeru metodą ATR-FT-IR należy posłużyć się kalibracją względem metody absolutnej. Zdecydowanym plusem metody ATR-FT-IR jest bardzo krótki czas wykonania analizy rzędu minut oraz stosunkowo niski koszt aparatu. W przypadku analizy polibutadienu, metoda ^1H NMR sprawdza się głównie w kwestii wyznaczenia zawartości grup winylowych oraz umożliwia np. zbadanie śladowych

pozostałości produktów reakcji lub innych dodatków. Metoda ^{13}C NMR wydaje się być najodpowiedniejsza do badania składu łańcucha polibutadienu, gdyż umożliwia zarejestrowanie indywidualnych sygnałów pochodzących od wszystkich jednostek izomerycznych. Ponadto, daje możliwość wychwycenia subtelnych zmian w budowie i wzajemnym ułożeniu jednostek monomerycznych, co pozwala zaobserwować fragmenty łańcucha złożone z dwóch, trzech lub większej ilości jednostek monomerycznych (diady, triady, itp.) i w efekcie pozwala na statystyczne opisanie budowy łańcucha określając ich udziały (rozkład sekwencji). Spektrometr NMR jest jednak dużo droższy w eksploatacji i utrzymaniu niż przyrząd ATR-FT-IR, ponadto technika NMR wymaga specjalnych rozpuszczalników a czas wykonywania pomiaru zależy od zastosowanej metody i może wynosić od kilku sekund (^1H NMR) do kilkunastu godzin a nawet dni (^{13}C NMR). Pomimo tego metoda NMR, ze względu na swoją wyjątkową czułość na najmniejsze nawet różnice strukturalne, jest jedną z najdokładniejszych technik analitycznych, bardzo szeroko stosowanych w chemii organicznej, chemii polimerów i niejednokrotnie stanowi podstawę do zrozumienia budowy chemicznej cząsteczek czy mechanizmu reakcji.

4.9 Wpływ masy molowej i zawartości grup winylowych na właściwości lepkosprężyste polibutadienu

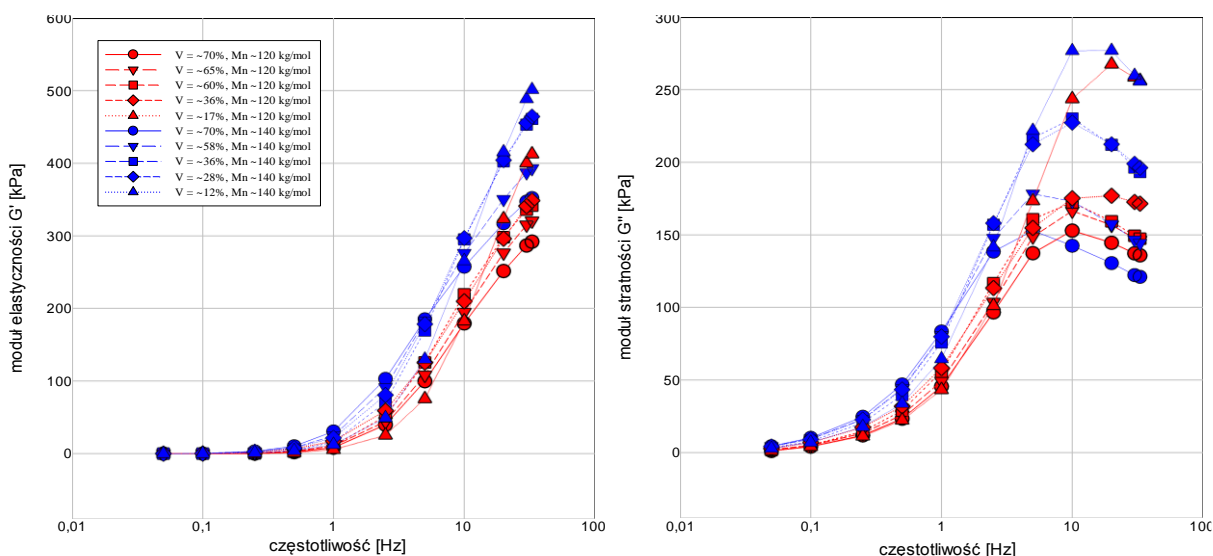
Jak przedstawiono w **rozdziale 4.7** zawartość poszczególnych struktur izomerycznych, w szczególności grup winylowych, w znaczący sposób wpływa na wartości temperatury zeszklenia polibutadienu. Dlatego też, spośród wszystkich wyników uzyskanych w trakcie niniejszych badań wyselekcjonowano takie, które mogłyby dostarczyć informacji na temat wpływu masy molowej i zawartości grup winylowych na właściwości lepkosprężyste polibutadienu.



Rysunek 61 Wpływ masy molowej na wartości modułu elastyczności (G') oraz modułu stratności (G'') przy stałej zawartości grup winylowych (V), wynoszącej $\sim 70\%$ (seria czerwona) oraz 10% (seria niebieska) (legenda wspólna dla prawego i lewego wykresu)

W pierwszym etapie dobrano takie próbki, w których zawartość grup winylowych wynosi skrajnie $\sim 70\pm 2\%$ oraz $\sim 10\pm 2\%$, a masa molowa rośnie w zakresie od ~ 100 do ~ 200 kg/mol (**Rysunek 61**). Dzięki stałej zawartości grup winylowych a zmiennej masie molowej, można określić, że zarówno moduł stratności (G'') jak i moduł elastyczności (G') osiągają większe wartości dla mniejszej zawartości grup winylowych $\sim 10\%$. Wzrost masy molowej powoduje przesunięcie wartości G'' i G' w kierunku niższych wartości częstotliwości zarówno dla wysokiej jak i niskiej zawartości struktur 1,2 co jest związane z tym, że wraz ze wzrostem masy molowej polimeru rośnie średnia długość łańcucha, co powoduje występowanie większego oporu w komorze rotora w trakcie wykonywania pomiaru przy niższych częstotliwościach.

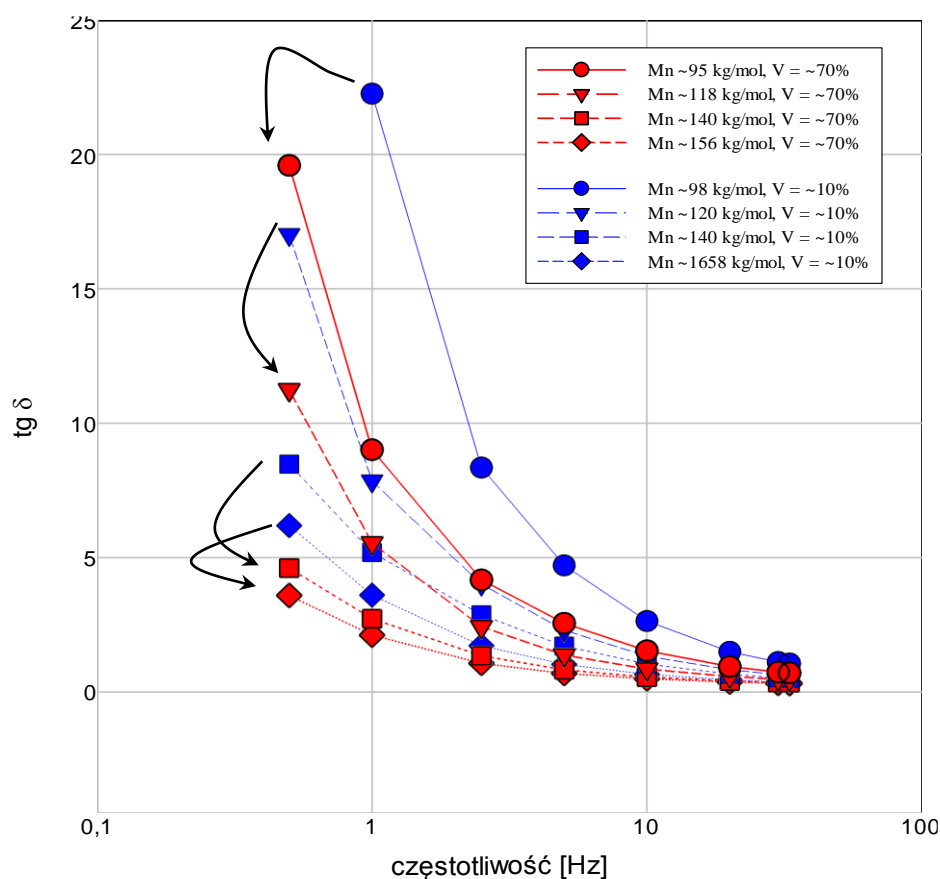
Mając na względzie dosyć znaczący wpływ masy molowej na wartości modułu elastyczności i sprężystości wytypowano dwie serie polimerów, w których masy molowe w każdej z serii wynosiły 120 ± 5 kg/mol oraz 140 ± 5 kg/mol, a zawartość grup winylowych rosła w zakresie od $\sim 10\%$ do $\sim 70\%$ (**Rysunek 62**).



Rysunek 62 Wpływ zawartości grup winylowych (V) na wartości modułu elastyczności (G') oraz modułu stratności (G'') przy stałej wartości masy molowej polimeru, wynoszącej ~ 120 kg/mol (seria czerwona) oraz ~ 140 kg/mol (seria niebieska) (legenda wspólna dla prawego i lewego wykresu)

Na podstawie analizy informacji zebranych na **rysunku 62** można jednoznacznie stwierdzić, że wraz ze wzrostem zawartości grup winylowych maleje moduł stratności oraz moduł elastyczności. Do analizy właściwości dynamicznych materiałów lepkosprężystych wykorzystuje się najczęściej tangens kąta przesunięcia fazowego δ , zwany także tangensem kąta stratności mechanicznej, który jest stosunkiem modułu stratności względem modułu elastyczności (zachowawczego).

Dla ciała doskonale sprężystego wartość kąta przesunięcia fazowego wynosi zero, gdyż w badanej próbce następują jedynie zmiany energii wewnętrznej. Moduł stratności, który związany jest z rozpraszaniem energii w postaci ciepła, jest też równy zero. Dla ciał doskonale lepkich moduł zachowawczy, który związany jest z zachowaniem i oddawaniem energii podczas odkształceń wynosi zero. Spowodowane to jest zmianą jedynie entropii badanej próbki. Kąt przesunięcia fazowego dla tych ciał wynosi 90° . Dla ciał wykazujących cechy lepkosprężyste kąt przesunięcia fazowego mieści się w granicach: $0 < \delta < 90^\circ$. Wartość kąta przesunięcia fazowego δ zależy od częstotliwości drgań i temperatury^{181,182}.



Rysunek 63 Wpływ masy molowej i zawartości grup winylowych na wartość tangensa kąta przesunięcia fazowego δ w zależności od częstotliwości

Analizując wpływ masy molowej na wartość $\text{tg } \delta$ (**Rysunek 63**) można wywnioskować, że wartość $\text{tg } \delta$ maleje ze wzrostem masy molowej, tym samym polibutadien wykazuje większe właściwości sprężyste gdyż rośnie długość łańcuchów polimerowych. Bardzo interesujące wyniki uzyskano porównując polibutadieny o tej samej masie molowej dla skrajnych zawartościach grup winylowych wynoszących $\sim 10\%$ i $\sim 70\%$. Okazuje się, że polibutadien o większej zawartości grup winylowych wykazuje większe właściwości sprężyste a wpływ tych grup na obniżenie wartości $\text{tg } \delta$ maleje wraz ze wzrostem masy molowej polimeru. Obniżenie wartości $\text{tg } \delta$ poprzez zwiększenie zawartości grup winylowych wiąże się z tym, że grupy winylowe usztywniają łańcuch polimerowy zwiększając jednocześnie jego sprężystość. Wpływ grup winylowych na zwiększenie sztywności łańcuchów polimerowych zaobserwowano już w przypadku analizy ich wpływu na temperaturę zeszklenia polibutadienu, gdzie zaobserwowano liniowy wzrost wartości T_g wraz ze wzrostem zawartości grup 1,2 (**Rysunek 59**).

Nie zaobserwowano wpływu zmiennej zawartości struktur izomerycznych *cis*-1,4 oraz *trans*-1,4 butadienu na wartość G' , G'' oraz $\tan \delta$, niemniej jednak wpływ ten może być niezauważalny w przypadku zastosowanej analizy RPA. Zdecydowane różnice we właściwościach zostałyby łatwiej zaobserwowane w gotowych wulkanizatach gumowych niż w samym materiale polimerowym. Najbardziej odpowiednia do tego celu i bardziej czuła na zmiany mikrostrukturalne byłaby dynamiczna analiza mechaniczna (DMA), która umożliwia wyznaczenie tangensa kąta przesunięcia fazowego δ w funkcji temperatury. Jednakże, takie badania aplikacyjne zdecydowanie wykraczają poza ramy niniejszej pracy.

5 PODSUMOWANIE

1. Badania anionowej polimeryzacji 1,3-butadienu są prowadzone od szeregu lat, jednakże brak jednolitego podejścia w toku badawczym utrudnia porównanie poszczególnych wyników i tym samym wręcz uniemożliwia ich wnikliwą interpretację, dając jedynie ogólnikowe lub wrywkowe informacje.
2. Na podstawie przeglądu literaturowego zdecydowano się przeprowadzić systematyczne badania wpływu zmiennych stężeń modyfikatorów polarnych na przebieg anionowej polimeryzacji 1,3-butadienu stosując ujednoczone warunki preparatywne (rozpuszczalnik: cykloheksan, temperatura polimeryzacji: 70°C, czas polimeryzacji: 2h, inicjator: *n*-butylolit), uwzględniając tym samym istotny wpływ warunków reakcji na uzyskane wyniki.
3. W pracy zbadano wpływ zmiennych stężeń polarnych modyfikatorów anionowej polimeryzacji 1,3-butadienu na zawartość i rozmieszczenie wzdłuż łańcucha struktur izomerycznych butadienu oraz na kinetykę procesu polimeryzacji anionowej. Jako modyfikatory zastosowano związki należące do grupy zasad i kwasów Lewisa, tworzące kompleksy typu σ , μ , $\sigma+\mu$ oraz $\sigma-\mu$ z centrum aktywnym polimeryzacji.
4. Otrzymane wyniki porównywano z tymi uzyskanymi dla polimeryzacji odniesienia, przeprowadzonej bez dodatku modyfikatora polarnego w takich samych warunkach chemicznych. „Niemodyfikowany” polibutadien zawierał 9,9% struktur 1,2, 49,8% struktur *cis*-1,4 oraz 40,3% struktur *trans*-1,4 (ATR-FT-IR). Na podstawie analizy ¹³C NMR określono że zawartość diad struktur izomerycznych butadienu w tym polibutadienie wynosi odpowiednio: C-V = 3,2%, T-V = 3,5%, V-C = 2,3%, V-T = 4,4%, C-(1,4) = 25,7%, T-(1,4) = 57,1%.
5. Zastosowanie polarnych modyfikatorów pozwala bardzo zdecydowanie zmieniać zawartość struktur winylowych w zakresie od 9,8 do 88% (¹H NMR) oraz znacząco ingerować w proporcje między strukturami *cis* i *trans* w ugrupowaniach 1,4, co przekłada się na wyraźne różnice w zawartości diad struktur izomerycznych butadienu. Zaobserwowano, że modyfikatory polarne tworzące taki sam rodzaj kompleksu (σ , μ , $\sigma+\mu$, $\sigma-\mu$) z centrum aktywnym wykazują pewne cechy wspólne, jednakże pomimo tego każdy modyfikator w indywidualny sposób wpływa na rozmieszczenie jednostek izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym.
6. Wpływ modyfikatorów polarnych badano etapami, biorąc pod uwagę rodzaje kompleksów (σ , μ , $\sigma+\mu$, $\sigma-\mu$) jakie tworzą one z centrum aktywnym polimeryzacji. Dla każdego

modyfikatora polarnego wykreślono i opisano modelem matematycznym zależność zawartości struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu od stężenia modyfikatora polarnego, wyrażanego w pracy jako stosunek molowy względem inicjatora (MOD/BuLi). Zakres oraz przyrost stężenia modyfikatora polarnego dobierano empirycznie dla każdego związku, aż do momentu, gdy nie obserwowano znaczącego wpływu przyrostu stężenia na zmiany mikrostrukturalne (tzw. obszar *plateau*).

7. Zawartość powtarzalnych struktur izomerycznych w polibutadienie (jednostki: *cis*-1,4, *trans*-1,4, 1,2 = winyl) obliczono na podstawie widm ATR-FT-IR³⁴, ¹H NMR⁴⁵ oraz ¹³C NMR¹⁴. W celu łatwiejszej interpretacji wyników, zawartość struktur izomerycznych *cis* oraz *trans*-1,4 butadienu wyrażono w postaci stosunku *cis/trans*.
8. Polibutadieny, dla których zaobserwowano znaczące różnice w zawartości struktury winylowej oraz w stosunku *cis/trans* poddano szczegółowej charakterystyce ¹³C NMR, wyznaczając metodą Sato¹⁴ udziały sekwencji struktur izomerycznych na poziomie diad: C-V, V-C, T-V, V-T, C-(1,4), T-(1,4) oraz V-V, gdzie C = *cis*-1,4, T = *trans*-1,4, V = 1,2.
9. W pierwszym etapie badań przetestowano zasadowe modyfikatory polarne tworzące z centrum aktywnym polimeryzacji kompleksy typu σ . Do tego celu wytypowano dziesięć zasad Lewisa, w tym pięć trzeciorzędowych amin: N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminę (TMEDA), 1,3,5-trimetylohexahydro-1,3,5-triazynę (TMT), 1,4,8,11-tetrametylo-1,4,8,11-tetraazacyclotetradekan (Me₄CYCLAM), tris[2-(dimetyloamino)etylo]aminę (Me₆TREN), 1,4-dimetylopiperazynę (DMPIP); trzy amino-etry: eter bis[2-(N,N-dimetyloamino)etylu] (DMEAE), tetrahydrofurfurylo-N,N-dimetyloaminę (THF-DEA), 2,2-dimorfolinodietyleter (DMDEE) a także dwa cykliczne etery: 2,2-di(tetrahydrofurylo)propan (DTP) oraz 2-(etoksymetylo)tetrahydrofuran (ETE).
 - 9.1. Zdolność zasadowych modyfikatorów polarnych do promocji addycji (1,2) zależy od budowy modyfikatora polarnego oraz jego stężenia i dla stosunku MOD/BuLi = 5/1 maleje zgodnie z następującym szeregiem: DMEAE = DTP > TMEDA > THF-DEA > DMDEE > ETE > Me₆TREN = Me₄CYCLAM > TMT > DMPIP, gdzie najwyższa zawartość grup winylowych wynosiła ~73% a najniższa ~11%. Interpretując wyniki, zauważono, że część modyfikatorów polarnych silniej promuje addycję (1,2) przy niższych stężeniach jednocześnie szybciej uzyskując obszar *plateau*. Dlatego też, dla stężenia MOD/BuLi = 1/1 zdolność promocji addycji (1,2) różni się od szeregu uzyskanego dla stężenia 5/1 tzn.: DMEAE > THF-DEA > DTP > Me₆TREN = Me₄CYCLAM > TMEDA > ETE > DMDEE > TMT > DMPIP.

- 9.2. Zaobserwowano po raz pierwszy, że wraz ze wzrostem zawartości grup winylowych addycja (1,4) prowadzi częściej do konfiguracji *trans*-1,4 niż *cis*-1,4 butadienu. Największą zawartość struktur izomerycznych *trans*-1,4 butadienu, dla najwyższych zastosowanych stężeń modyfikatorów zasadowych, uzyskano stosując kolejno Me₆TREN ~ DMDEE (*cis/trans* ~0,58) > DMEAEE > TMT ~ TMEDA > DMPIP ~ ETE ~ Me₄CYCLAM ~ THF-DEA ~ DTP (*cis/trans* = 0,90 – 0,94).
- 9.3. Wartości stosunku molowego MOD/BuLi odpowiadające uzyskanemu obszarowi *plateau* są charakterystyczne i indywidualne dla każdego modyfikatora polarnego co sugeruje różny poziom interakcji modyfikatora polarnego z centrum aktywnym polimeryzacji.
- 9.4. Spośród wszystkich zasadowych modyfikatorów polarnych zastosowanie Me₆TREN, Me₄CYCLAM oraz wysokich stężeń TMT (>27/1) powoduje poszerzenie rozkładu mas molowych ($M_w/M_n \sim 1,25$). Dodatkowo, zaobserwowano, że wraz ze wzrostem stężenia Me₆TREN oraz Me₄CYCLAM maleje konwersja reakcji, co jest najprawdopodobniej związane z tworzeniem się silnych oddziaływań modyfikator → kation utrudniających addycję monomeru (Me₆TREN) oraz z zachodzeniem reakcji ubocznych (Me₄CYCLAM).
10. Następnie przetestowano wpływ mentolanu sodu (SMT) jako kwasowego modyfikatora polarnego tworzącego kompleks typu μ z centrum aktywnym polimeryzacji. W pracy zastosowano wyłącznie jeden przykładowy kwas Lewisa, ponieważ jak wiadomo z literatury⁶⁸ wpływ na zawartość i rozmieszczenie struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym ma stabilny kompleks bimetaliczny i rodzaj przeciwjonu (Na⁺), a nie struktura cząsteczki kwasowego modyfikatora. Równocześnie przebadano mieszane modyfikatory polarne – mieszaniny kwasu Lewisa (SMT) z wyselekcjonowanymi zasadami Lewisa, tworzące z centrum aktywnym polimeryzacji kompleks typu $\sigma+\mu$. Do sporządzenia mieszanych modyfikatorów polarnych wytypowano dwa modyfikatory aminowe: TMEDA, TMT; dwa amino-etry: DMEAEE, THF-DEA oraz jeden eter: ETE. Mieszane modyfikatory polarne sporządzono jako równomolowe mieszaniny kwasu i zasady Lewisa: [SMT/TMEDA], [SMT/TMT], [SMT/DMEAEE], [SMT/THF-DEA], [SMT/ETE]. W pracy zbadano wpływ zmiennego stężenia mieszanin zasady i kwasu Lewisa pozostających wyłącznie w stosunku równomolowym.
- 10.1. Zastosowanie SMT umożliwiło uzyskanie polibutadienu o ~44% zawartości grup winylowych oraz stosunku *cis/trans* w zakresie od 0,87 – 0,78 w obszarze *plateau* zawartości struktur 1,2. Wpływ SMT na zawartość grup winylowych jest mniejszy

niż większości modyfikatorów polarnych zastosowanych w pracy, za wyjątkiem słabo oddziaływującego DMPIP oraz TMT.

- 10.2. Wykorzystanie mieszaniny kwasu i zasady Lewisa do regulacji zawartości grup winylowych w polibutadienie potwierdza omawiany w literaturze⁶⁸ efekt synergiczny, zaobserwowany dla użycia mieszanin [SMT/TMEDA], [SMT/TMT], [SMT/THF-DEA], [SMT/DMEAEE]. W rezultacie uzyskano polibutadieny ze zwiększoną zawartością grup 1,2 w stosunku do polibutadienów otrzymanych z wykorzystaniem wyłącznie zasadowych modyfikatorów polarnych. W przeciwieństwie do reszty mieszanin, układ [SMT/DTP] spowodował obniżenie zawartości grup winylowych w stosunku do zastosowania wyłącznie DTP.
- 10.3. Wpływ mieszanych modyfikatorów polarnych na addycję (1,2) zależy od zastosowanego zasadowego modyfikatora polarnego oraz stężenia układu modyfikatorów polarnych. Zdolność promocji addycji (1,2) w zależności od stosunku MOD/BuLi można opisać następującym szeregiem: [SMT/DMEAEE] > [SMT/THF-DEA] > [SMT/TMT] = [SMT/DTP] > [SMT/TMEDA] > SMT dla stosunku 1/1 oraz jako: [SMT/DMEAEE] > [SMT/TMEDA] > [SMT/THF-DEA] > [SMT/TMT] > [SMT/DTP] > SMT dla stosunku 5/1.
- 10.4. Zastosowanie mieszaniny [SMT/DMEAEE] pozwoliło na uzyskanie polibutadienu o bardzo dużej zawartości grup winylowych (~96% – ¹³C NMR) co stanowi najbardziej aktywny modyfikator polarny ze wszystkich opisanych w dostępnej literaturze. Wykorzystanie słabo oddziaływującego z centrum aktywnym zasadowego TMT w mieszanym modyfikatorze polarnym [SMT/TMT] umożliwiło uzyskanie polibutadienu z dwukrotnie większą zawartością struktur 1,2 przy dziesięciokrotnie mniejszym stężeniu MOD/BuLi niż w przypadku użycia wyłącznie TMT.
- 10.5. Podobnie jak w przypadku zasadowych modyfikatorów polarnych użycie mieszanych modyfikatorów polarnych prowadzi do uzyskania polibutadienów z większą ilością struktur *trans*-1,4 niż *cis*-1,4. Dla zawartości grup winylowych wynoszącej od 55% do 65% stosunek *cis/trans* mieścił się w zakresie od 0,9 – 1,05, gdzie najniższe wartości uzyskano dla [SMT/DMEAEE] oraz [SMT/TMEDA] a najwyższe dla [SMT/TMT], [SMT/THF-DEA] oraz [SMT/DTP].

- 10.6. Stwierdzono, że spośród wszystkich przebadanych w pracy modyfikatorów polarnych, wzrost stężenia [SMT/DMEAEE] powyżej obszaru *plateau* grup winylowych prowadzi do stopniowego zaniku struktur *cis*-1,4 butadienu na rzecz struktur *trans*-1,4.
- 10.7. Zastosowanie [SMT/THF-DEA], [SMT/DTP], [SMT/TMT] oraz [SMT/TMEDA] w przeciwieństwie do [SMT/DMEAEE] oraz SMT spowodowało poszerzenie rozkładu mas molowych M_w/M_n w zakresie od 1,3 do 1,5, co jest najprawdopodobniej związane z możliwością zachodzenia reakcji metalacji łańcucha polimerowego w wyniku obecności super-zasad.
- 10.8. Na podstawie analizy uzyskanych wyników oraz dostępnej literatury, zaproponowano, że w przypadku kompleksów $\sigma+\mu$ oraz μ addycja (1,2) zachodzi częściej od strony $R^- \rightarrow Na^+$ niż $R^- \rightarrow Li^+$, która w przypadku zastosowania kompleksu $\sigma+\mu$ jest bardziej odsłonięta niż w przypadku samego kompleksu μ ze względu na dodatkową obecność zasady Lewisa, dlatego też obserwuje się preferencję addycji (1,2) gdy stosuje się mieszane modyfikatory polarne.
11. Ostatnią grupę modyfikatorów polarnych stanowiły związki kwasowo-zasadowe tworzące z centrum aktywnym polimeryzacji kompleks typu $\sigma+\mu$. Związki kwasowo-zasadowe (amino-alkoholan, etero-alkoholan, amino-etero-alkoholan) zsyntezowano na potrzeby pracy w reakcji metalicznego sodu z grupą hydroksylową prekursora modyfikatora polarnego. W rezultacie otrzymano i przetestowano cztery kwasowo-zasadowe modyfikatory polarne: 2-(2-etoksyetoksy)etanolan sodu (S-DEGMEE), 1,3-bis(dimetyloamino)-2-propanolan sodu (S-bDMAP), 2-{[2-(dimetyloamino)etylo]metyloamino}etanolan sodu (S-DMAEMAE) oraz 2-[2-(dimetyloamino) etoksy]etanolan sodu (S-DMAEE).
- 11.1. Kwasowo-zasadowe modyfikatory polarne wykazały dużą aktywność jako promotory addycji (1,2) umożliwiając uzyskanie polibutadienu z maksymalną zawartością grup 1,2 w zakresie 65-75% przy stosunkowo niskim stężeniu modyfikatora polarnego ($MOD/BuLi < \sim 2$). Wpływ związków kwasowo-zasadowych na zawartość struktur 1,2 butadienu w łańcuchu polimerowym dla stężenia $MOD/BuLi = 5/1$ można ująć szeregiem: S-DEGMEE = S-DMAEE > S-bDMAP = S-DMAEMAE a dla stężenia $MOD/BuLi = 1/0$ szeregiem: S-bDMAP > S-DEGMEE > SDMAEE > S-DMAEMAE.
- 11.2. Zastosowanie kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych, niezależnie od budowy chemicznej oraz stężenia $MOD/BuLi$, pozwoliło na uzyskanie polibutadienu

o zawartości grup winylowych od ~20% do ~60% i stosunku *cis/trans* w zakresie od ~0,98 do ~1,05.

- 11.3. Zastosowanie rosnących stężeń kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych prowadzi do poszerzenia rozkładu mas molowych w zakresie $1,1 < M_w/M_n < 1,34$. Ponadto zastosowanie wyższych stężeń niż $MOD/BuLi > \sim 1,0$ prowadzi do gwałtownego spadku wydajności reakcji polimeryzacji co jest prawdopodobnie związane z blokowaniem centrum aktywnego przez modyfikator polarny.
12. Wpływ modyfikatorów polarnych na zawartość i rozmieszczenie wzdłuż łańcucha butadienowych jednostek izomerycznych analizowano indywidualnie dla każdego modyfikatora polarnego oraz porównywano z innymi modyfikatorami polarnymi tego samego rodzaju, wykazując tym samym różnice w działaniu szeregu modyfikatorów tego samego typu. Dokonano także porównania wpływu rodzaju kompleksu jaki tworzą modyfikatory polarne z centrum aktywnym polimeryzacji na zawartość i rozmieszczenie struktur izomerycznych butadienu, wykazując indywidualną rolę rodzaju kompleksu na formowanie się mikrostruktury łańcucha polibutadienu.
- 12.1. Zebrano i porównano wpływ zmiennego stężenia wszystkich modyfikatorów polarnych tworzących kompleksy typu σ , μ , $\sigma+\mu$ oraz $\sigma-\mu$ z centrum aktywnym polimeryzacji na zawartość struktur winylowych oraz stosunek *cis/trans* w polibutadienie.
- 12.1.1. Poprzez analizę wybranych poziomów stężeń ($MOD/BuLi = 1/1$ oraz $5/1$) określono, że wpływ rodzaju kompleksu na tworzenie się struktur winylowych w trakcie anionowej polimeryzacji butadienu maleje wraz z następującym szeregiem: $\sigma+\mu > \sigma-\mu > \sigma > \mu$, niezależnie od stężenia modyfikatora polarnego.
- 12.1.2. Wykreślając zależność stosunku *cis/trans* od zawartości grup winylowych określono, że stosunek ten maleje wraz z następującym szeregiem: $\sigma-\mu (0,98-1,05) > \sigma+\mu = \mu (0,9-1,05) > \sigma (0,55-1,0)$, uzyskując informację, że poprzez odpowiedni dobór modyfikatora polarnego istnieje możliwość regulacji nie tylko zawartości grup winylowych ale także stosunku *cis/trans*.
- 12.2. Charakterystyka rozkładu diad za pomocą szczegółowej analizy ^{13}C NMR dostarczyła informacji, że wraz ze wzrostem zawartości grup winylowych znacząco rośnie prawdopodobieństwo addycji (1,2), bardziej niż addycji (1,4), w związku z czym zaobserwowano większe prawdopodobieństwo addycji (1,2) do (1,2) oraz (1,4) do (1,2) a mniejsze prawdopodobieństwo addycji (1,2) do (1,4) i (1,4) do (1,4).

Wraz ze wzrostem zawartości grup winylowych i w zależności od modyfikatora polarnego rozkład diad struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym wykazuje zbliżony trend. Niemniej jednak, zaobserwowano znaczące różnice w zawartości poszczególnych diad w zależności od zastosowanego modyfikatora polarnego oraz rodzaju kompleksu.

- 12.2.1. Różnice w prawdopodobieństwie addycji (1,2) i (1,4) bezpośrednio wpływają na obniżenie zawartości diad C-(1,4) oraz T-(1,4), proporcjonalnie do przyrostu zawartości grup winylowych, przy czym wraz ze wzrostem zawartości grup winylowych udział diad T-(1,4) jest 3–5 krotnie większy niż udział diad C-(1,4). Jednocześnie, wraz ze wzrostem prawdopodobieństwa addycji (1,2), zaobserwowano proporcjonalny przyrost udziału diad typu V-V.
- 12.2.2. Zaobserwowano, że użycie wybranych modyfikatorów polarnych tworzących kompleksy σ , μ oraz $\sigma+\mu$ z centrum aktywnym polimeryzacji prowadzące do wzrostu zawartości grup winylowych do ~10%, prowadzi równocześnie do ~5% wzrostu udziału diad T-(1,4) oraz spadku udziału diad V-V nawet do ~0%, w porównaniu z polimeryzacją przeprowadzoną bez dodatku modyfikatora polarnego.
- 12.2.3. Wraz ze wzrostem stężeń modyfikatorów polarnych udział diad C-V rósł aż do ~50% zawartości grup 1,2, a następnie malał dla większości zasadowych i kilku mieszanych modyfikatorów polarnych, zaś dla modyfikatorów kwasowo-zasadowych rósł. Najwyższy udział diad C-V zaobserwowano dla modyfikatorów polarnych tworzących kompleksy $\sigma+\mu$ oraz $\sigma-\mu$, a najniższą dla kompleksów typu σ .
- 12.2.4. Rozkład diad T-V wykazał odwrotny charakter niż diad C-V. Zastosowanie kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych ($\sigma-\mu$) umożliwiło uzyskanie najniższego udziału diad T-V w przeciwieństwie do kwasowych, zasadowych i mieszanych modyfikatorów polarnych.
- 12.2.5. Analiza zawartości diad V-C wykazała bardzo różnorodny wpływ modyfikatorów na ich rozkład w łańcuchu polimerowym. W zależności od rodzaju modyfikatora polarnego oraz rodzaju kompleksu, a także zawartości grup winylowych w polibutadienie, udział diad V-C mieścił się w zakresie od ~0,5% do ~7,5%.

- 12.2.6. Rozkład diad C-V, T-V oraz V-C charakteryzuje się trendem parabolicznym, gdzie średni maksymalny udział poszczególnych diad odpowiada następującej zawartości grup winylowych: 55-65% dla C-V = $8 \pm 0,5\%$, 45-55% dla T-V = $10 \pm 0,5\%$ oraz 35-45% dla V-C = $7 \pm 0,5\%$. Trend tworzenia się diad V-T nie wykazuje parabolicznego charakteru, tylko logarytmiczny wzrost, gdyż udział diad V-T rośnie wraz ze wzrostem zawartości grup winylowych od $\sim 4,5\%$ do $\sim 12\%$.
- 12.2.7. Różnorodny wpływ poszczególnych modyfikatorów polarnych na udziały diad butadienowych struktur izomerycznych świadczy o ich różnorodnym wpływie na stan równowagi i stopień izomeryzacji zdelokalizowanej formy anionu polibutadienylowego.
13. W celu pełniejszej analizy roli modyfikatorów polarnych w procesie polimeryzacji anionowej 1,3-butadienu zbadano wpływ równomolowego stosunku MOD/BuLi = $1 \pm 0,2$ na kinetykę procesu polimeryzacji. W trakcie badań uzyskano liniowe zależności stopnia propagacji od czasu oraz stopnia polimeryzacji od konwersji. Tym samym potwierdzono żyjący charakter polimeryzacji anionowej w obecności czterech typów modyfikatorów polarnych.
- 13.1. Badania kinetyki polimeryzacji anionowej 1,3-butadienu dostarczyły także informacji na temat wartości stałych szybkości polimeryzacji (k_p) umożliwiając wzajemne porównanie modyfikatorów polarnych oraz rodzajów kompleksów, jakie tworzą z centrum aktywnym polimeryzacji, biorąc pod uwagę potencjał tworzenia struktur izomerycznych *cis*-1,4, *trans*-1,4 oraz 1,2.
- 13.2. Zastosowanie modyfikatorów polarnych tworzących kompleksy typu σ , μ , $\sigma+\mu$ oraz $\sigma-\mu$ pozwoliło na uzyskanie polibutadienu z zawartością grup winylowych od $\sim 9,5$ do $\sim 83\%$ ($^1\text{H NMR}$) w zakresie stałych szybkości od ~ 46 do $5500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Najniższe wartości stałych szybkości polimeryzacji uzyskano dla SMT, Me₆TREN oraz kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych. Zastosowanie mieszanych modyfikatorów polarnych znacząco zwiększa stałą szybkości polimeryzacji w porównaniu do zastosowania wyłącznie zasadowego lub kwasowego modyfikatora polarnego.
- 13.3. Zastosowanie mieszaniny SMT oraz DMEAEE pozwoliło na uzyskanie najbardziej aktywnego układu inicjującego, gdzie wysoka stała szybkości $k_p = \sim 5500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ uniemożliwiała przeprowadzenie polimeryzacji w warunkach izotermicznych.
- 13.4. Udowodniono, że nie ma jednoznacznej relacji między stałą szybkości polimeryzacji 1,3-butadienu a tworzeniem się struktur winylowych w łańcuchu polimerowym

- w przeciwieństwie do tworzenia struktur *cis* oraz *trans* 1,4, gdzie dla każdego rodzaju kompleksu (σ , $\sigma+\mu$, $\sigma+\mu$) zaobserwowano prawie liniową relację między wartością k_p a stosunkiem *cis/trans*. Polarne modyfikatory, które prowadzą do uzyskania większej zawartości jednostek *trans*-1,4 butadienu w łańcuchu wykazują tendencję do obniżania stałej szybkości polimeryzacji. Zaobserwowano także, że polibutadien o zawartości struktur winylowych w zakresie od ~9,5 do ~65% można otrzymać ze stałą szybkości w zakresie od $150\pm 100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ zaś polibutadien wyłącznie o podwyższonej zawartości grup winylowych, większej niż ~55%, można otrzymać przy zwiększonej stałej szybkości $\gg 300 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.
14. Zbadano kalorymetrycznie efekt cieplny interakcji wyselekcjonowanych modyfikatorów polarnych z *n*-butylolem przy rosnącym stężeniu modyfikatora oraz efekt cieplny polimeryzacji 1,3-butadienu w obecności równomolowego stężenia MOD/BuLi = 1/1, co umożliwiło obliczenie entalpii interakcji MOD→BuLi ($\Delta H_{\text{MOD/BuLi}}$) oraz entalpii polimeryzacji 1,3-butadienu (ΔH_{BD}).
- 14.1. Na podstawie uzyskanych wyników określono, że do pewnego momentu wzrost stężenia MOD/BuLi powoduje wzrost entalpii interakcji, a następnie nie powoduje zmian w $\Delta H_{\text{MOD/BuLi}}$ – tzw. obszar *plateau*.
- 14.2. Poziom interakcji dla kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych (kompleks $\sigma-\mu$) jest największy a dla kwasu Lewisa (kompleks μ) najmniejszy, zaś zasadowe modyfikatory polarne (kompleks σ) w porównaniu z odpowiednimi mieszanymi modyfikatorami polarnymi (kompleks $\sigma+\mu$) wykazują bardzo zbliżony stopień oddziaływania.
- 14.3. Stwierdzono, że indywidualnie dla każdego rodzaju kompleksu, wraz ze wzrostem zawartości grup winylowych liniowo rośnie wartość entalpii interakcji MOD→BuLi oraz liniowo maleje wartość entalpii polimeryzacji 1,3-butadienu.
- 14.4. Ustalono, że dla modyfikatorów polarnych tworzących kompleksy typu σ , $\sigma-\mu$ oraz $\sigma+\mu$ istnieje liniowa zależność między entalpią polimeryzacji 1,3-butadienu a entalpią interakcji MOD→BuLi. Wraz ze wzrostem $\Delta H_{\text{MOD/BuLi}}$ proporcjonalnie maleje ΔH_{BD} , co jednoznacznie związane jest z tym, że tworzą się silniejsze bariery energetyczne i zmienia się poziom energetyczny zdelokalizowanego anionu polibutadienylowego.
15. Zbadano i opisano matematycznie liniową zależność zawartości struktur izomerycznych butadienu w łańcuchu na wartość temperatury zeszklenia polibutadienu (T_g).

Wykazano, że główny wpływ na wartość T_g polibutadienu ma zawartość grup winylowych a wpływ zmiennego stosunku *cis/trans* jest niezauważalny.

16. Dokonano analizy wpływu masy molowej i zawartości ugrupowań winylowych na właściwości lepkość-prężyste polibutadienu. Przeprowadzona analiza dostarczyła informacji, że moduł stratności (G'') oraz moduł elastyczności (G') osiąga większe wartości dla polimerów o wyższej masie molowej oraz mniejszej zawartości grup winylowych. Analiza tangensa kąta przesunięcia fazowego ($\tan \delta$) potwierdziła, że obniżenie wartości $\tan \delta$ wraz ze wzrostem zawartości struktur winylowych, przy stałej masie molowej, jest związane z usztywnianiem łańcuchów polimerowych w wyniku rosnącej zawartości struktur 1,2.

6 WNIOSKI

1. Po raz pierwszy w ujednoczonych warunkach preparatywnych przebadano wpływ zmiennych stężeń związków należących do grupy zasad i kwasów Lewisa (modyfikatorów polarnych), tworzących z centrum aktywnym polimeryzacji kompleksy σ , μ , $\sigma+\mu$ oraz $\sigma-\mu$, na zawartość i rozmieszczenie w łańcuchu struktur izomerycznych butadienu, entalpię interakcji z *n*-butylolitem, entalpię oraz kinetykę anionowej polimeryzacji 1,3-butadienu. Zastosowane w niniejszej pracy przykłady związków Lewisa w większości zostały po raz pierwszy wykorzystane jako modyfikatory polarne, tak jak kompleksy $\sigma-\mu$, które nigdy dotąd nie zostały zastosowane w anionowej polimeryzacji 1,3-butadienu.
2. Na podstawie analizy widm uzyskanych techniką spektroskopii w podczerwieni oraz magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR, ustalono, że wpływ rodzaju kompleksu na tworzenie się struktur winylowych w trakcie anionowej polimeryzacji 1,3-butadienu maleje wraz z następującym szeregiem: $\sigma+\mu > \sigma-\mu > \sigma > \mu$ i w zależności od zastosowanego modyfikatora polarnego możliwa jest płynna regulacja zawartości grup winylowych w zakresie od około 10% do 96%. Określono także po raz pierwszy, że zmienne stężenie modyfikatora polarnego oraz rodzaj kompleksu jaki tworzą z centrum aktywnym polimeryzacji w dużym stopniu wpływa na stosunek struktury izomerycznej *cis*-1,4 do *trans*-1,4, a stosunek ten maleje wraz z następującym szeregiem: $\sigma-\mu > \sigma+\mu = \mu > \sigma$ i mieści się w zakresie $0,55 < cis/trans < 1,05$.
3. Technika ^{13}C NMR pozwoliła szczegółowo opisać rozkład sekwencji struktur izomerycznych butadienu na poziomie diad, wyznaczając zawartość 7 z możliwych 9 układów: C-V, V-C, T-V, V-T, C-(1,4), T-(1,4) oraz V-V, gdzie C = *cis*-1,4, T = *trans*-1,4, V = 1,2. Po raz pierwszy powiązано rodzaj modyfikatora polarnego oraz typ kompleksu z rozmieszczeniem diad i zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości grup winylowych znacząco rośnie prawdopodobieństwo addycji (1,2), bardziej niż addycji (1,4), w związku z czym występuje większe prawdopodobieństwo addycji (1,2) do (1,2) oraz (1,4) do (1,2) a mniejsze prawdopodobieństwo addycji (1,2) do (1,4) i (1,4) do (1,4), co bezpośrednio wpływa na rozkład sekwencji diad w łańcuchu polimerowym. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości grup winylowych udział diad T-(1,4) jest 3–5 krotnie większy niż udział diad C-(1,4) a zawartość diad V-V jednostajnie rośnie. Rozkład diad C-V, T-V oraz V-C charakteryzuje się trendem parabolicznym, gdzie średni maksymalny udział poszczególnych diad odpowiada następującej zawartości grup

winylowych: 55-65% dla C-V = $8 \pm 0,5\%$, 45-55% dla T-V = $10 \pm 0,5\%$ oraz 35-45% dla V-C = $7 \pm 0,5\%$. Trend tworzenia się diad V-T nie wykazuje parabolicznego charakteru, tylko logarytmiczny wzrost, gdyż udział diad V-T rośnie wraz ze wzrostem zawartości grup winylowych od $\sim 4,5\%$ do $\sim 12\%$.

4. Pomiar kalorymetryczny dostarczył informacji, że wraz ze wzrostem stężenia MOD/BuLi obserwuje się wzrost entalpii interakcji MOD→BuLi, analogiczny jak dla zawartości grup 1,2, aż do uzyskania tzw. obszaru *plateau*. Po raz pierwszy uzyskano informację, że poziom interakcji MOD→BuLi bezpośrednio zależy od rodzaju kompleksu modyfikatora polarnego i maleje wraz z następującym szeregiem: $\sigma - \mu > \sigma + \mu = \sigma > \mu$. Dodatkowo, po raz pierwszy ustalono, że wraz ze wzrostem entalpii interakcji MOD→BuLi proporcjonalnie maleje entalpia anionowej polimeryzacji 1,3-butadienu, co wiąże się z tworzeniem silnych barier energetycznych i ze zmianą poziomu energetycznego zdelokalizowanego anionu polibutadienyłowego.
5. Wykazano także, że wszystkie przetestowane w pracy modyfikatory polarne, niezależnie od rodzaju kompleksu jaki tworzą z centrum polimeryzacji, przy stosunku MOD/BuLi = $1 \pm 0,2$ umożliwiają uzyskanie liniowej zależności stopnia propagacji od czasu oraz stopnia polimeryzacji od konwersji, co pozwala na uzyskanie polibutadienu z zawartością grup winylowych od $\sim 9,5$ do $\sim 83\%$ ze stałą szybkości polimeryzacji w zakresie od ~ 46 do $\sim 5500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Udowodniono, że nie ma jednoznacznej relacji między stałą szybkości polimeryzacji 1,3-butadienu a tworzeniem się struktur winylowych w łańcuchu polimerowym, w przeciwieństwie do tworzenia struktur *cis* oraz *trans* 1,4, gdzie dla każdego rodzaju kompleksu (σ , $\sigma + \mu$, $\sigma - \mu$) zaobserwowano prawie liniową relację między wartością k_p a stosunkiem *cis/trans*. Polarne modyfikatory, które prowadzą do uzyskania większej zawartości jednostek *trans*-1,4 butadienu w łańcuchu, wykazują tendencję do obniżania stałej szybkości polimeryzacji. Najniższe wartości stałych szybkości polimeryzacji uzyskano dla kwasu Lewisa oraz kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych zaś najwyższe dla zasadowych i mieszanych modyfikatorów polarnych. Nie znaleziono jednak relacji między stałą szybkości polimeryzacji a entalpią interakcji czy entalpią polimeryzacji 1,3-butadienu.
6. Opisano matematycznie liniową relację między zawartością grup winylowych a temperaturą zeszklenia polimeru (T_g), jednocześnie potwierdzając fakt, że w przypadku

polibutadienu uzyskanego metodą polimeryzacji anionowej zmienna zawartość struktur izomerycznych *cis*-1,4 oraz *trans*-1,4 nie wpływa na wartość Tg.

7. Analizując wpływ masy molowej i zawartości ugrupowań winylowych na właściwości lepkością polibutadienu stwierdzono, że moduły stratności oraz elastyczności osiągają większe wartości dla polimerów o wyższej masie molowej oraz mniejszej zawartości grup winylowych, zaś obniżenie wartości tangensa kąta przesunięcia fazowego wraz ze wzrostem zawartości struktur winylowych, przy stałej masie molowej, jest związane z usztywnianiem łańcuchów polimerowych w wyniku rosnącej zawartości struktur izomerycznych 1,2.

7 CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

7.1 Polimeryzacja anionowa 1,3-butadienu

7.1.1 Synteza z wykorzystaniem techniki polimeryzacji w butelkach

Wszystkie reakcje mające na celu określenie wpływu zmiennych stężeń MOD/BuLi na zawartość struktur izomerycznych butadienu przeprowadzono w identycznych warunkach preparatywnych wykorzystując metodę polimeryzacji w butelkach. Wszystkie serie polimeryzacji zostały przeprowadzone w szklanych butelkach o pojemności 250 mL (model – Alamos CL25), wykorzystując wykonany na zamówienie „polimeryzator butelkowy” (**Rysunek 64**). Aby zapewnić obojętną atmosferę podczas polimeryzacji anionowej butadienu, butelki szklane najpierw przemywano bezwodnym cykloheksanem i wygrzewano, przez minimum 24h, w suszarce w temperaturze 120°C. Następnie butelki schładzano strumieniem azotu i szczelnie zakapslowano, stosując wykonane na zamówienie kapsle z małymi otworami oraz nitrylową uszczelką, umożliwiającą wprowadzenie odczynników do wnętrza naczynia za pomocą strzykawki.



Rysunek 64 Zdjęcia przedstawiające zakapslowane butelki wypełnione roztworem żyjącego polimeru (A), komorę rotacyjną (B) oraz polimeryzator butelkowy (C)

Do zakapslowanych butelek wprowadzano poprzez otwór w kapslu 15% roztwór butadienu w cykloheksanie oraz wybrany modyfikator polarny. W identyczny sposób wprowadzano inicjator, związek do terminacji polimeryzacji (*n*-propanol) oraz przeciwutleniacz (Irganox[®] 1520).

Przed dodaniem inicjatora (*n*-butylolit, BuLi), ze względów bezpieczeństwa, butelki umieszczano w stalowych osłonach. Po dodaniu BuLi butelki natychmiast przenoszono do komory rotacyjnej polimeryzatora butelkowego, zanurzonej w termostatowanej wodzie o temperaturze 70°C

(Rysunek 64). Wszystkie polimeryzacje prowadzono przez okres 2 godzin, a następnie dodawano 0,5 ml *sec*-propanolu w celu terminacji reakcji. Zawartość butelek wylewano na aluminiowe naczynia, które umieszczano na noc pod wyciągiem w celu odparowania rozpuszczalnika, a następnie suszono przez 12h w suszarce próżniowej (65°C, 10 mbar).

7.1.2 Synteza z wykorzystaniem reaktora szklanego

Badania kinetyki reakcji polimeryzacji przeprowadzono w ciśnieniowym reaktorze szklanym o pojemności dwóch litrów. Reaktor był wyposażony w szklany płaszcz grzewczo/chłodzący, mieszadło mechaniczne ze sprzęgłem magnetycznym, linię azotu i próżni, linię dozowania surowców, port z septum oraz przetworniki ciśnienia, temperatury oraz oporu na mieszadle. Cykloheksan oraz butadien zostały przetłoczone nadciśnieniem do reaktora stosując osobne magazynowe zbiorniki ciśnieniowe. Inne dodatki, takie jak modyfikator polarny (MOD), inicjator (BuLi), związek do terminacji polimeryzacji (*sec*-propanol) oraz przeciwutleniacz (Irganox[®] 1520) zostały wprowadzone do reaktora poprzez port z gumowym septum.

Przed każdą polimeryzacją do reaktora wprowadzano 1 kg rozpuszczalnika z dodatkiem 10-15 mL BuLi o stężeniu 0,05 mol/L a następnie reaktor grzano do temperatury 70°C jednocześnie intensywnie mieszając (500 obr/min). Po upływie około godziny intensywnego mycia, reaktor opróżniano zaworem zrzutowym, następnie przedmuchiwano silnym strumieniem azotu, po czym podłączano do pompy próżniowej wytwarzając podciśnienie. Wykorzystując różnicę ciśnień do reaktora wprowadzono wagowo najpierw rozpuszczalnik a następnie sprężony butadien, po czym dodawano modyfikator polarny. Następnie reaktor ogrzewano do temperatury $T_R = 75 \pm 0,5^\circ\text{C}$ (T_R – temperatura wewnątrz reaktora) poprzez ustawienie temperatury $T_J = 80 \pm 0,5^\circ\text{C}$ (T_J – temperatura w płaszczu medium grzewczo/chłodzącego). Przed dodaniem inicjatora wartość T_J była zmieniana na 40°C tym samym uzyskiwano intensywny profil chłodzenia reaktora. W trakcie chłodzenia, gdy wartość T_R wynosiła $68 \pm 0,5^\circ\text{C}$ wprowadzano do reaktora obliczoną ilość inicjatora stosując 10% nadmiar w celu pozbycia się reszkowych ilości zanieczyszczeń. Zastosowanie intensywnego chłodzenia przed dodaniem inicjatora miało na celu uzyskanie intensywnego odbioru ciepła z reaktora, które wydziela się w trakcie polimeryzacji anionowej butadienu, gdzie szybkość generacji ciepła zależy od szybkości polimeryzacji k_p ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). Zastosowanie wcześniejszego chłodzenia, pozwala skompensować efekt egzotermiczny reakcji co umożliwia przeprowadzenie reakcji w warunkach pseudo-izotermicznych. W większości przypadków

temperatura polimeryzacji przez pierwsze 5 ± 1 minut wynosiła $70\pm 2,0^\circ\text{C}$, następnie $70\pm 1,0^\circ\text{C}$ przez kolejne 5 ± 1 minut, po czym aż do końca prowadzenia procesu wynosiła $70\pm 0,5^\circ\text{C}$. Rozkład temperatury wewnątrz reaktora w czasie zależał od zastosowanego modyfikatora polarnego i stałej szybkości polimeryzacji.

Podczas prowadzenia procesu polimeryzacji z reaktora pobierano próbki poprzez igłowy punkt poboru bezpośrednio do szczelnej fiolki wypełnionej *sec*-propanolem. Częstotliwość poboru próbek z reaktora wynikała z postępu reakcji, który monitorowano poprzez odczyt zmian oporu występującego na mieszadle a spowodowanego wzrostem lepkości roztworu wraz ze wzrostem masy molowej polimeru. W momencie wyczerpania monomeru w mieszaninie reakcyjnej, wartość oporu na mieszadle ustalała się na stałym poziomie, co sugerowało zakończenie procesu polimeryzacji. Po ustaleniu się wartości oporu mieszadła i odczekaniu dodatkowych ~ 10 minut do reaktora wprowadzano 2 mL *sec*-propanolu a następnie 0,2% wagowych przeciwutleniacza. Uzyskany roztwór polibutadienu wytrącono dwukrotnym nadmiarem wagowym *sec*-propanolu, a następnie uzyskany polimer suszono przez 24h w suszarce próżniowej (65°C , 10 mbar). Pobierane w trakcie polimeryzacji próbki pozwoliły na wagowe oznaczanie postępu reakcji oraz na wyznaczanie zależności stopnia propagacji od czasu oraz zależności stopnia polimeryzacji od konwersji.

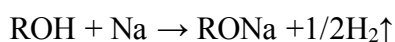
7.2 Synteza modyfikatorów kwasowo-zasadowych

Procedura syntezy związków kwasowo-zasadowych była analogiczna dla każdego przypadku. Otrzymano cztery kwasowo-zasadowe modyfikatory polarne: 2-(2-etoksyetoksy)etanolanu sodu (S-DEGMEE), 2-{{2-(dimetyloamino)etylo}metyloamino} etanolanu sodu (S-DMAEMA), 1,3-bis(dimetyloamino)-2-propanolanu sodu (S-bDMAP) oraz 2-{{2-(dimetyloamino)etoksy} etanolanu sodu (S-DMAEE).

W pierwszym etapie prekursorzy związków kwasowo-zasadowych: 2-(2-etoksyetoksy)etanol (DEGMEE), 2-{{2-(dimetyloamino)etoksy}etanol (DMAEE), 1,3-bis(dimetyloamino)-2-propanol (bDMAP), 2-{{2-(dimetyloamino)etylo}metyloamino}etanol (DMAEMA) zostały oczyszczone poprzez destylację próżniową, a następnie sporządzono z nich 1% roztwory w bezwodnym toluenie. Każdy roztwór prekursora umieszczano w oddzielnej okrągłodennej kolbie dwuszylnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, korek ze szlifem, czaszę grzejną oraz mieszadło magnetyczne. Wymagane szkło chemiczne do przeprowadzenia reakcji zostało

uprzednio wygrzane w 120°C i schłodzone w strumieniu azotu w celu usunięcia wilgoci zaadsorbowanej na powierzchni szkła laboratoryjnego.

Następnie do roztworu prekursora dodawano oczyszczony z oleju mineralnego metaliczny sól, stosując 20% nadmiar sodu względem grup hydroksylowych (stosunek molowy R-OH/Na = 1/1,2). Kolejno, mieszanina reakcyjna została ogrzana do temperatury wrzenia toluenu (110-111°C) a zawartość kolby reakcyjnej mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego. Reakcję sodu z grupami hydroksylowymi monitorowano już od momentu dodania metalicznego sodu do roztworu prekursora w toluenie, ponieważ obserwowano tworzenie się gazowego wodoru (H₂) na powierzchni sodu. Intensywność reakcji rosła wraz ze wzrostem temperatury mieszaniny reakcyjnej. Reakcja przebiegała zgodnie z poniższym schematem:



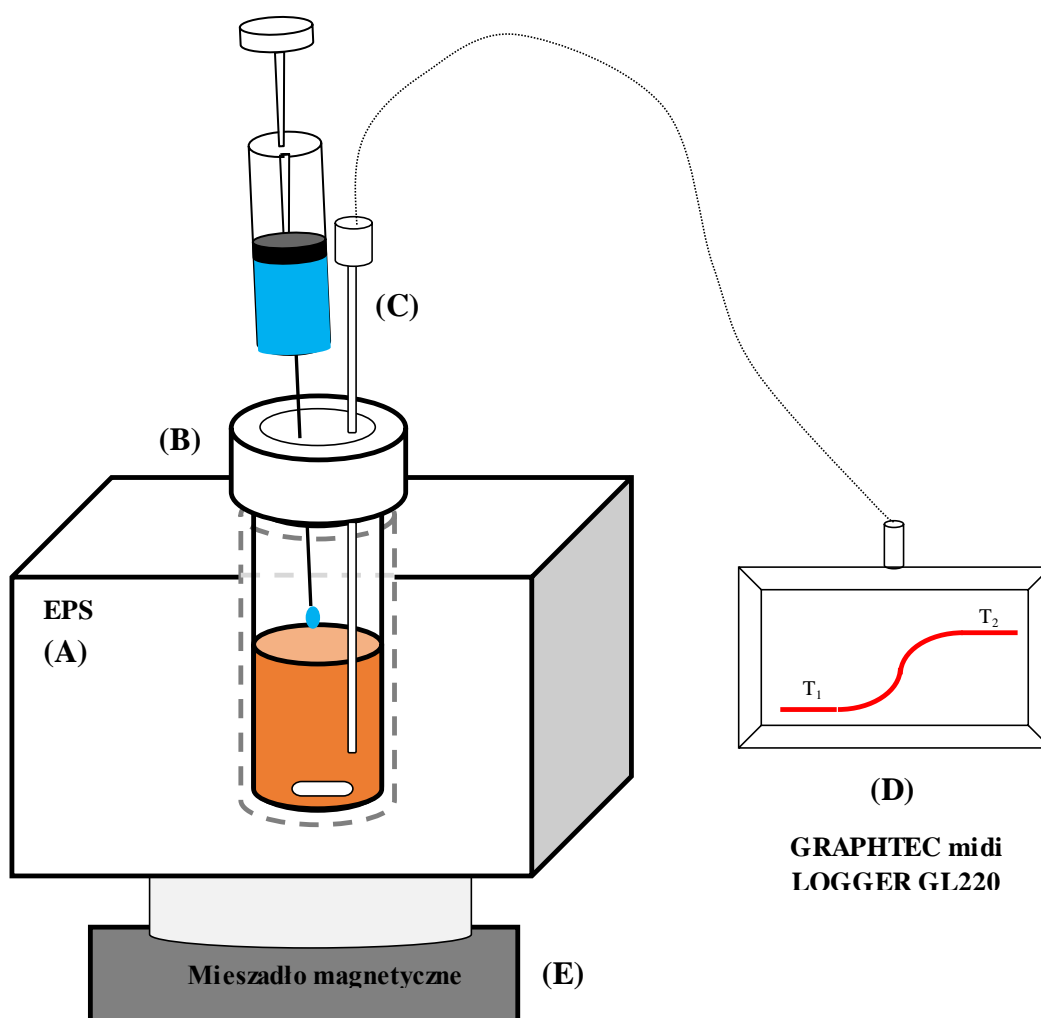
Reakcję prowadzono przez ~36h, aż do momentu, gdy nie obserwowano już tworzenia się gazowego wodoru na powierzchni metalicznego sodu. Następnie mieszaninę reakcyjną schładzano do temperatury pokojowej i usuwano pozostałości metalicznego sodu. Otrzymane roztwory związków kwasowo-zasadowych charakteryzowały się żółto/pomarańczowym zabarwieniem.

Wydajność reakcji wyznaczano wagowo na podstawie pozostałości metalicznego sodu (>98%). Stężenie związków kwasowo-zasadowych było określane na podstawie miareczkowania 0,1M roztworem HCl w obecności błękitu bromofenolowego. Otrzymane roztwory związków kwasowo-zasadowych zostały bezpośrednio użyte jako modyfikatory polarne w trakcie polimeryzacji anionowej butadienu.

7.3 Wyznaczanie entalpii interakcji modyfikatorów polarnych z *n*-butylolitem oraz entalpii polimeryzacji 1,3-butadienu

7.3.1 Budowa kalorymetru oraz metodyka wykonania pomiarów

Entalpię interakcji modyfikatorów polarnych z *n*-butylolitem oraz entalpię polimeryzacji 1,3-butadienu obliczano na podstawie pomiarów kalorymetrycznych, które przeprowadzano w specjalnie na ten cel przygotowanym kalorymetrze (**Rysunek 65**). Kalorymetr składał się z obudowy (A) o wymiarach 30x30x15 cm wykonanej ze spienionego polistyrenu (EPS) o niskim współczynniku przenikania ciepła $\lambda = 32 \text{ mW/mK}$; szklanej fiolki zakończonej szczelnym korkiem z silikonowym septum (B) (50mL, $\Phi = 3\text{cm}$); termopary (C); rejestratora temperatury (D) (GRAPHTEC midi LOGGER GL220) i mieszadła magnetycznego (E).



Rysunek 65 Zestaw kalorymetryczny do pomiaru i rejestracji zmian cieplnych w trakcie interakcji modyfikatora polarnego (MOD) oraz *n*-butylolitu (BuLi).

Fiolka przed przeprowadzeniem pomiarów była umyta a następnie wysuszona w suszarce w temperaturze 150°C przez minimum 12h, potem fiolkę schładzano strumieniem azotu, dodawano mieszadełko magnetyczne a następnie zakręcano w przedmuchu azotu nakrętką z silikonowym septum. Do fiolki wprowadzano szklaną strzykawką ~20mL oczyszczonego cykloheksanu oraz ~4mL 1,6M *n*-butylolitu (BuLi), a następnie fiolkę umieszczano w ściśle przylegającym otworze w obudowie z EPS. W każdym z powyższych etapów fiolkę ważono przy użyciu wagi analitycznej z dokładnością do 0,001g. Po wprowadzeniu fiolki do obudowy załączano mieszadło magnetyczne, wprowadzano przez septum termoparę i rozpoczynano rejestrację temperatury. Po osiągnięciu stabilnej temperatury do fiolki przez septum dodawano porcjami obliczone objętości modyfikatora polarnego (MOD). Modyfikatory polarne dodawano w czystej postaci, za wyjątkiem SMT (~52% roztwór w toluenie) oraz modyfikatorów kwasowo-zasadowych (~1% roztwór w toluenie). Po wprowadzeniu do fiolki całkowitej ilości modyfikatora polarnego dodawano strzykawką ciśnieniową ~2,6 mL 16% roztworu butadienu (BD) w cykloheksanie w celu wyznaczenia entalpii polimeryzacji butadienu. Stosunek molowy BD/BuLi wynosił 1/1.

7.3.2 Warunki pomiarów entalpii interakcji oraz entalpii polimeryzacji 1,3-butadienu

Dla większości omawianych w pracy modyfikatorów polarnych wykonano pomiary entalpii interakcji z *n*-butylolitem (MOD→BuLi) w temperaturze pokojowej. Zakres badanego zakresu stosunku MOD/BuLi dobrano na podstawie analizy wpływu zmiennego stosunku MOD/BuLi na zawartość grup winylowych wyznaczonego w poprzednim etapie badań (**Rozdział 4.1 – 4.4**). Dla każdego modyfikatora polarnego dwukrotnie zbadano efekt cieplny interakcji MOD→BuLi. Za pierwszym razem do jednej fiolki dodawano porcjami modyfikator polarny i rejestrowano zmiany cieplne rosnącego stężenia MOD/BuLi (np. w zakresie od ~0,1/1 do ~4/1). Za drugim razem, w odrębnej fiolce, zbadano efekt cieplny wyłącznie równomolowego stosunku MOD/BuLi = 1/1. Pod koniec wykonywania pomiarów do fiolki dodawano roztwór butadienu i mierzono efekt cieplny.

W przypadku mieszanych modyfikatorów polarnych (np. SMT/TMEDA) do jednej fiolki z cykloheksanem i BuLi równocześnie dwoma strzykawkami dodawano zasadowy i kwasowy modyfikator polarny. Poza badaniem entalpii interakcji MOD/BuLi dokonano także pomiarów entalpii interakcji modyfikatora kwasowego z modyfikatorem zasadowym, bez dodatku BuLi.

Dla wybranych modyfikatorów polarnych zbadano czy entalpia interakcji MOD→BuLi jest uzależniona od temperatury, jako że wszystkie omawiane w pracy polimeryzacje anionowe 1,3-butadienu zostały wykonane w temperaturze 70°C. W tym celu zmodyfikowano metodykę wykonywania pomiarów. Przygotowaną szklaną fiolkę z cykloheksanem i *n*-butylolitem, modyfikatory polarne (w butelkach szklanych z septum) oraz strzykawkę kondycjonowano w suszarce w temperaturze 70°C. Następnie pomiary wykonywano według procedury pomiarów w temperaturze pokojowej.

Ze względu na fakt, że zsyntezowane w pracy modyfikatory kwasowo-zasadowe uzyskano, jako ~1% roztwory w toluenie (**Rozdział 7.2**) nie można było przeprowadzić analogicznych pomiarów jak w przypadku reszty modyfikatorów polarnych. Dlatego też pomiary te wykonano w analogicznych naczyniach jak w przypadku polimeryzacji w butelkach (**Rozdział 7.1.1**) oraz stosując odpowiednią do tego celu obudowę z EPS. Do butli o pojemności 250 mL wprowadzano ~1% roztwór modyfikatora polarnego w toluenie i rozpoczynano rejestrację temperatury. Następnie jednorazowo dodawano niezbędną ilość 1,6M *n*-butylolitu, tak by stosunek molowy MOD/BuLi wynosił 1/1. Dla kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych nie badano wpływu zmiennego stężenia MOD/BuLi.

Do obliczeń entalpi interakcji przyjęto, że pojemność cieplna całej mieszaniny reakcyjnej przeprowadzonej w cykloheksanie (CH) lub toluenie (TOL) jest równa pojemności cieplnej zastosowanych rozpuszczalników ($C_{pCH} = 198 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, $C_{pTOL} = 158 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$).

7.4 Rejestracja widm polibutadienów metodą ATR-FT-IR

Widma w podczerwieni, IR, zostały zarejestrowane przy zastosowaniu metody wielokrotnego całkowitego odbicia wewnętrznego (attenuated total reflection – ATR) z wykorzystaniem transformacji Fouriera (FT). Stosowano aparat Termo Scientific Nicolet Is10 Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) z przystawką ATR (detektor: deuterowany siarczan trójglicyny, 16 skanów, rozdzielczość: 4cm^{-1} , długość fali: 4000 do 600cm^{-1} , kryształ ATR – diament). Podstawy teoretyczne oraz równania na podstawie których wyznaczono zawartość struktur izomerycznych w polibutadienie, wykorzystując technikę ATR-FT-IR, omówiono w **rozdziale 2.2.1**.

7.5 Rejestracja widm polibutadienów metodą ^1H i ^{13}C NMR

Widma ^1H NMR oraz ^{13}C NMR zarejestrowano na dwóch niezależnych spektrometrach: Bruker Avance 400 (Uniwersytet Śląski w Katowicach – w ramach realizacji przewodu doktorskiego), Varian 600 MHz System (Politechnika Śląska w Gliwicach – w ramach umowy z firmą Synthos). Częstotliwość rejestrowanych widm ^1H NMR oraz ^{13}C NMR wynosiła odpowiednio 400 i 600 MHz (^1H) oraz 100 i 150 MHz (^{13}C).

Roztwory polibutadienu o stężeniu około 10% sporządzano w CDCl_3 . Rejestrację 64 (^1H NMR) ($D1 = 1\text{s}$) i 10000-12000 (^{13}C NMR) ($D1 = 4\text{s}$) skanów (NS) przeprowadzano w temperaturze $T = 40^\circ\text{C}$. Podstawy teoretyczne oraz równania na podstawie których wyznaczono zawartość struktur izomerycznych w polibutadienie, wykorzystując technikę ^1H i ^{13}C NMR, omówiono w rozdziale 2.2.2.

7.6 Oznaczenie masy molowej polibutadienów

Masy molowe polimerów zostały wyznaczone za pomocą chromatografii żelowej z wielokątowym rozpraszaniem światła (SEC-MALLS). Wykorzystano aparat wyposażony w 18-kątowy laserowy detektor rozpraszania światła DAWN HELEOS II-Wyatt Technology i detektor RI (1260 Infinity RI Detector) oraz układ trzech kolumn separacyjnych wypełnionych modyfikowaną krzemionką PSS PolarSil (2000Å, 1000Å, 300Å). Jako nośnika użyto tetrahydrofuranu (THF) o przepływie 1 mL/min w temperaturze 30°C . Do obliczenia absolutnych mas molowych polimerów użyto inkrementu współczynnika załamania światła dla polibutadienu, który wynosi $d_n/d_c = 0,130 \text{ mL/g}$.

Ze względu na obecność śladowych (ppm) ilości zanieczyszczeń w mieszaninie reakcyjnej zdolnych do reakcji ze związkiem metaloorganicznym (np. woda, tlen, dwutlenek węgla, alkohole) część inicjatora mogła ulec z nimi reakcji (rozkładowi). Tym samym, ilość aktywnego inicjatora jest zmienna w każdej mieszaninie reakcyjnej. Dlatego też rzeczywisty stosunek molowy inicjatora (aktywnego) i modyfikatora polarnego został wyznaczony dla każdej reakcji oddzielnie na podstawie równania:

$$\frac{[\text{MOD}]}{[\text{BuLi}]} = \frac{n_{\text{MOD}} \cdot M_{n\text{SEC}} \cdot 100\%}{m_{\text{BD}} \cdot C_{\text{R}}} \quad (40)$$

gdzie: MOD/BuLi – stosunek molowy modyfikatora polarnego i aktywnego inicjatora; n_{MOD} – liczba moli modyfikatora polarnego [mol]; $M_{n\text{SEC}}$ – masa cząsteczkowa polimeru

uzyskana z SEC-MALLS [g/mol]; m_{BD} – masa butadienu (BD) dodanego do reakcji [g]; C_R – konwersja reakcji polimeryzacji [%].

7.7 Oznaczenie temperatury zeszklenia polibutadienów

Pomiary temperatury zeszklenia (T_g) polibutadienów wykonano stosując różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) wykorzystując aparaty firmy Mettler-Toledo (Szwajcaria), model DSC822 lub DSC1, z oprogramowaniem STARe. Odważki polibutadienów umieszczano w aluminiowych naczynkach, które zamykano mechanicznie. Próbki ogrzewano z szybkością 10,0 °C/min w atmosferze azotu. Podana w pracy wartość T_g została wyznaczona z punktu przegięcia z poprawką Richardsona¹⁸³.

7.8 Oznaczanie właściwości lepkosprężystych polibutadienów

Pomiary właściwości lepkosprężystych przeprowadzono na analizatorze procesowym RPA 2000 Alpha Technologies (ang. Rubber Process Analyzer) w temperaturze 100°C, przy częstotliwościach mieszczących się w zakresie od 0,05 do 33 Hz i 20% odkształceniu¹⁸⁴.

8 ANEKS

Tabela A1 Wpływ zmiennego stosunku molowego TMEDA/BuLi na masę molową polibutadienu i jej dystrybucję (SEC), wydajność reakcji (W) oraz zawartość struktur izomerycznych butadienu

TMEDA /BuLi	W [%]	SEC [kg/mol]				¹ H NMR [%]	ATR-FT-IR [%]		¹³ C NMR [%]	
		Mn	Mp	Mw	M _w /M _n	winył	winył	cis/trans	winył	cis/trans
0	99,1	164,9	174,5	179,4	1,09	9,0	9,9	1,24	4,91	0,96
0,10	99,6	140,1	139,5	149,1	1,06	11,6	13,8	1,01	-	-
0,24	99,8	143,5	147,7	145,0	1,01	15,9	17,5	0,99	8,14	0,78
0,45	99,9	132,7	133,1	136,1	1,03	22,5	22,8	0,93	-	-
0,71	98,7	136,4	136,6	138,4	1,01	36,9	35,0	0,86	28,52	0,70
1,41	99,8	122,4	121,8	124,8	1,02	60,4	55,3	0,74	-	-
1,87	99,7	217,6	236,8	226,7	1,04	63,6	57,2	0,82	63,21	0,64
2,09	99,5	135,6	136,6	137,6	1,02	65,1	58,8	0,79	-	-
2,63	99,9	136,4	137,2	137,9	1,01	67,1	61,4	0,81	-	-
5,41	99,7	118,2	117,3	120,3	1,02	69,9	63,3	0,81	75,61	0,68
12,8	99,5	144,5	145,0	147,4	1,02	71,0	62,8	0,79	-	-

Tabela A2 Wpływ zmiennego stosunku molowego Me₆TREN/BuLi na masę molową polibutadienu i jej dystrybucję (SEC), wydajność reakcji (W) oraz zawartość struktur izomerycznych butadienu

Me ₆ TREN /BuLi	W [%]	SEC [kg/mol]				¹ H NMR [%]	ATR-FT-IR [%]		¹³ C NMR [%]	
		Mn	Mp	Mw	M _w /M _n	winył	winył	cis/trans	winył	cis/trans
0	99,1	164,9	174,5	179,4	1,09	9,0	9,90	1,24	4,91	0,96
0,12	98,7	169,2	170,1	174,1	1,03	16,8	17,8	1,05	20,9	0,76
0,29	98,9	160,5	164,5	164,1	1,02	29,2	28,0	0,95	38,8	0,73
0,54	98,5	161,0	165,1	165,7	1,03	43,8	40,6	0,90	-	-
0,92	98,1	145,4	165,9	154,8	1,06	54,5	48,9	0,88	-	-
1,39	69,2	113,3	170,3	134,9	1,19	54,2	50,1	0,59	53,7	0,52
1,63	57,8	96,6	153,1	117,7	1,22	53,6	49,7	0,59	-	-
2,19	46,8	92,5	140,0	113,6	1,23	52,4	49,3	0,57	-	-
2,31	39,1	67,9	111,1	83,9	1,24	53,8	49,9	0,58	-	-
3,90	24,4	49,4	75,5	60,5	1,22	54,3	50,3	0,60	-	-

Tabela A3 Wpływ zmiennego stosunku molowego DMPIP/BuLi na masę molową polibutadienu i jej dystrybucję (SEC), wydajność reakcji (W) oraz zawartość struktur izomerycznych butadienu

DMPIP /BuLi	W [%]	SEC [kg/mol]				¹ H NMR [%]	ATR-FT-IR [%]		¹³ C NMR [%]	
		Mn	Mp	Mw	M _w /M _n	winył	winył	cis/trans	winył	cis/trans
0	99,1	164,9	174,5	179,4	1,09	9,0	9,9	1,24	4,9	0,96
0,95	99,0	107,6	108,6	108,8	1,01	9,8	11,7	0,97	6,3	0,83
1,67	98,3	104,6	106,4	105,8	1,01	10,4	12,2	0,97	-	-
8,90	98,3	143,5	146,2	146,1	1,02	13,3	15,5	0,91	-	-
24,49	98,1	237,4	236,7	244,1	1,03	15,5	17,8	0,89	10,4	0,75
83,54	96,8	375,0	381,6	387,9	1,04	21,7	23,2	0,85	-	-
117,12	93,2	280,0	286,4	288,4	1,03	23,6	24,8	0,87	-	-
194,83	98,9	243,1	246,6	243,9	1,01	27,6	27,9	0,88	22,5	0,65

Tabela A4 Wpływ zmiennego stosunku molowego TMT/BuLi na masę molową polibutadienu i jej dystrybucję (SEC), wydajność reakcji (W) oraz zawartość struktur izomerycznych butadienu

TMT /BuLi	W [%]	SEC [kg/mol]				¹ H NMR [%]	ATR-FT-IR [%]		¹³ C NMR [%]	
		Mn	Mp	Mw	M _w /M _n	winył	winył	cis/trans	winył	cis/trans
0	99,1	164,9	174,5	179,4	1,09	9,0	9,9	1,24	4,9	0,96
0,58	98,6	167,8	168,6	172,3	1,03	12,6	14,3	0,96	6,7	0,79
1,70	98,3	165,2	168,2	170,8	1,03	14,6	19,9	0,90	-	-
5,38	95,7	138,7	143,7	142,5	1,03	28,2	29,7	0,82	22,0	0,65
13,46	98,6	144,6	147,6	153,9	1,06	31,9	31,5	0,84	-	-
27,05	96,2	120,6	148,5	138,8	1,15	36,8	35,5	0,82	-	-
50,85	95,5	387,6	542,8	489,8	1,26	37,4	35,7	0,81	29,9	0,64

Tabela A5 Wpływ zmiennego stosunku molowego Me₄CYCLAM/BuLi na masę molową polibutadienu i jej dystrybucję (SEC), wydajność reakcji (W) oraz zawartość struktur izomerycznych butadienu

Me ₄ CYCLAM /BuLi	W [%]	SEC [kg/mol]				¹ H NMR [%]	ATR-FT-IR [%]		¹³ C NMR [%]	
		Mn	Mp	Mw	M _w /M _n	winył	winył	cis/trans	winył	cis/trans
0	99,1	164,9	174,5	179,4	1,09	9,0	9,9	1,24	4,9	0,96
0,13	98,2	182,3	192,4	187,7	1,03	16,5	17,6	1,14	8,8	0,85
0,35	98,3	156,1	188,6	170,7	1,09	30,2	29,7	0,97	20,2	0,76
0,56	83,7	128,3	244,4	180,9	1,41	49,5	45,0	0,83	-	-
1,70	26,4	84,5	63,3	109,5	1,30	51,6	45,9	0,92	-	-
4,87	29,6	85,7	77,9	107,9	1,26	51,7	45,4	1,01	-	-
9,48	29,5	113,1	140,4	137,4	1,22	52,3	45,7	0,92	51,3	0,66

Tabela A6 Wpływ zmiennego stosunku molowego THF-DEA/BuLi na masę molową polibutadienu i jej dystrybucję (SEC), wydajność reakcji (W) oraz zawartość struktur izomerycznych butadienu

THF-DEA /BuLi	W [%]	SEC [kg/mol]				¹ H NMR [%]	ATR-FT-IR [%]		¹³ C NMR [%]	
		Mn	Mp	Mw	M _w /M _n	winył	winył	cis/trans	winył	cis/trans
0	99,1	164,9	174,5	179,4	1,09	9,0	9,9	1,24	4,9	0,96
0,11	99,0	134,2	138,2	135,6	1,01	15,0	17,4	1,08	7,1	0,81
0,21	99,2	124,4	122,7	132,4	1,06	21,3	22,2	0,98	-	-
0,41	98,2	125,2	122,9	130,7	1,04	31,7	31,1	0,94	22,1	0,70
0,71	99,1	134,7	133,1	138,4	1,03	46,6	43,1	0,91	-	-
1,13	98,1	140,7	138,2	144,9	1,03	57,7	51,8	0,96	57,1	0,68
1,56	96,1	129,3	127,5	133,0	1,03	62,7	56,9	0,93	-	-
1,89	99,0	118,7	115,8	123,9	1,04	64,8	58,5	0,97	-	-
15,5	98,2	156,7	155,5	162,0	1,03	69,2	62,3	0,87	-	-
27,3	99,1	317,3	388,5	360,0	1,14	69,9	64,0	0,92	74,9	0,72

Tabela A7 Wpływ zmiennego stosunku molowego DMEAE/E/BuLi na masę molową polibutadienu i jej dystrybucję (SEC), wydajność reakcji (W) oraz zawartość struktur izomerycznych butadienu

DMEAE/E /BuLi	W [%]	SEC [kg/mol]				¹ H NMR [%]	ATR-FT-IR [%]		¹³ C NMR [%]	
		Mn	Mp	Mw	M _w /M _n	winył	winył	cis/trans	winył	cis/trans
0	99,1	164,9	174,5	179,4	1,09	9,0	9,9	1,24	4,9	0,96
0,08	99,9	89,8	90,2	90,7	1,01	12,0	14,0	1,00	-	-
0,16	99,9	89,0	90,3	90,0	1,01	15,8	18,0	0,96	7,6	0,78
0,26	99,7	90,6	92,6	91,5	1,01	25,4	22,2	0,93	-	-
0,43	99,7	87,5	92,6	89,5	1,02	33,7	34,2	0,84	25,3	0,68
0,77	96,6	87,3	98,3	92,1	1,05	59,5	54,6	0,85	66,2	0,63
0,99	96,6	82,2	92,0	85,4	1,04	67,5	58,3	0,89	-	-
1,25	95,9	79,2	92,9	83,7	1,06	66,7	62,0	0,83	-	-
1,69	95,2	82,8	93,7	86,4	1,04	66,5	65,2	0,81	-	-
3,54	95,6	93,1	99,2	101,5	1,09	71,1	67,9	0,79	-	-
9,46	96,3	111,9	116,4	134,2	1,03	72,1	69,2	0,74	81,7	0,63

Tabela A8 Wpływ zmiennego stosunku molowego DMDEE/E/BuLi na masę molową polibutadienu i jej dystrybucję (SEC), wydajność reakcji (W) oraz zawartość struktur izomerycznych butadienu

DMDEE /BuLi	W [%]	SEC [kg/mol]				¹ H NMR [%]	ATR-FT-IR [%]		¹³ C NMR [%]	
		Mn	Mp	Mw	M _w /M _n	winył	winył	cis/trans	winył	cis/trans
0	99,1	164,9	174,5	179,4	1,09	9,0	9,9	1,24	4,9	0,96
0,06	99,9	172,3	174,6	175,7	1,02	9,8	11,0	1,09	-	-
0,12	99,8	170,2	172,3	174,7	1,03	10,8	12,1	1,01	-	-
0,29	99,6	175,1	178,2	178,1	1,02	13,0	14,7	0,95	-	-
0,60	99,0	178,0	186,0	180,1	1,01	17,6	19,1	0,91	8,3	0,74
0,94	97,2	189,5	202,0	193,2	1,02	23,7	24,3	0,88	-	-
1,43	94,8	176,8	194,7	181,8	1,03	33,9	32,9	0,82	24,6	0,66
2,21	91,9	175,2	200,0	181,7	1,04	44,2	41,6	0,78	-	-
3,30	89,7	175,4	205,8	184,1	1,05	51,9	48,1	0,74	50,4	0,59
8,30	85,6	186,9	233,2	206,0	1,10	65,7	61,1	0,67	-	-
20,7	67,5	200,5	300,2	235,1	1,17	71,5	65,9	0,59	83,5	0,56

Tabela A9 Wpływ zmiennego stosunku molowego DTP/BuLi na masę molową polibutadienu i jej dystrybucję (SEC), wydajność reakcji (W) oraz zawartość struktur izomerycznych butadienu

DTP /BuLi	W [%]	SEC [kg/mol]				¹ H NMR [%]	ATR-FT-IR [%]		¹³ C NMR [%]	
		Mn	Mp	Mw	M _w /M _n	winył	winył	cis/trans	winył	cis/trans
0	99,1	164,9	174,5	179,4	1,09	9,0	9,9	1,24	4,9	0,96
0,04	99,6	100,7	98,9	108,0	1,07	11,5	13,0	1,04	-	-
0,07	99,7	102,0	100,5	108,0	1,06	13,8	15,4	1,01	6,6	0,81
0,31	99,6	92,5	91,4	95,1	1,03	28,2	28,0	0,92	17,6	0,72
0,72	98,9	109,1	107,9	111,7	1,02	40,8	37,8	0,89	-	-
0,84	99,5	95,5	92,3	101,1	1,06	50,8	45,5	0,89	45,6	0,65
1,01	98,8	90,3	88,0	93,5	1,04	55,9	49,8	0,86	-	-
1,59	98,9	96,2	94,0	99,6	1,04	64,1	56,7	0,92	-	-
7,55	99,7	94,0	90,8	99,9	1,06	72,7	64,7	1,04	78,5	0,72
16,1	99,7	99,1	95,0	105,0	1,06	73,5	67,5	0,94	-	-

Tabela A10 Wpływ zmiennego stosunku molowego ETE/BuLi na masę molową polibutadienu i jej dystrybucję (SEC), wydajność reakcji (W) oraz zawartość struktur izomerycznych butadienu

ETE /BuLi	W [%]	SEC [kg/mol]				¹ H NMR [%]	ATR-FT-IR [%]		¹³ C NMR [%]	
		Mn	Mp	Mw	M _w /M _n	winył	winył	cis/trans	winył	cis/trans
0	99,1	164,9	174,5	179,4	1,09	9,0	9,9	1,24	4,9	0,96
0,20	98,6	120,8	120,5	133,9	1,11	17,1	18,4	0,98	8,4	0,78
0,11	99,9	163,6	165,5	166,8	1,02	13,0	14,6	1,08	-	-
0,40	99,9	158,8	158,4	162,8	1,03	21,1	22,0	0,93	-	-
0,61	99,9	155,6	157,5	159,8	1,03	26,2	26,3	0,90	15,6	0,72
1,29	99,7	153,7	155,9	157,6	1,03	37,5	35,5	0,89	-	-
3,14	99,9	155,9	153,7	173,2	1,11	52,0	48,5	0,80	49,1	0,65
4,25	99,8	151,4	152,7	154,8	1,02	56,4	50,7	0,89	-	-
24,9	97,8	140,3	138,6	144,7	1,03	70,9	65,4	0,90	-	-

Tabela A11 Wpływ zmiennego stosunku molowego SMT/BuLi na masę molową polibutadienu i jej dystrybucję (SEC), wydajność reakcji (W) oraz zawartość struktur izomerycznych butadienu

SMT /BuLi	W [%]	SEC [kg/mol]				¹ H NMR [%]	ATR-FT-IR [%]		¹³ C NMR [%]	
		Mn	Mp	Mw	M _w /M _n	winył	winył	cis/trans	winył	cis/trans
0	99,1	164,9	174,5	179,4	1,09	9,0	9,9	1,24	4,9	0,96
0,07	99,0	193,5	194,2	201,2	1,04	10,4	13,1	1,14	-	-
0,15	98,9	213,4	214,9	222,9	1,04	12,3	13,9	1,12	6,4	0,91
0,36	98,9	200,1	194,2	211,2	1,06	19,2	20,2	1,03	9,3	0,83
0,67	98,8	190,5	188,5	206,5	1,08	31,1	30,4	0,95	20,6	0,78
0,97	99,8	179,2	171,3	199,6	1,11	40,9	38,2	0,91	30,7	0,74
1,85	98,8	195,6	189,7	220,5	1,13	44,1	41,3	0,86	33,3	0,68
2,70	98,2	214,5	215	238,9	1,11	42,9	40,1	0,87	-	-
4,74	96,2	220,5	297,5	270,6	1,23	44,0	41,0	0,78	-	-

Tabela A12 Wpływ zmiennego stosunku molowego [SMT/TMEDA]/BuLi na masę molową polibutadienu i jej dystrybucję (SEC), wydajność reakcji (W) oraz zawartość struktur izomerycznych butadienu

[SMT/ TMEDA] /BuLi	W [%]	SEC [kg/mol]				¹ H NMR [%]	ATR-FT-IR [%]		¹³ C NMR [%]	
		Mn	Mp	Mw	M _w /M _n	winył	winył	cis/trans	winył	cis/trans
0	99,1	164,9	174,5	179,4	1,09	9,0	9,9	1,24	4,9	0,96
0,11	98,9	166,6	174,9	170,2	1,02	11,1	13,3	1,00	-	-
0,19	98,9	159,4	182,1	167,4	1,05	13,7	16,3	1,04	6,0	0,82
0,40	98,8	163,4	210,3	180,1	1,11	24,8	25,1	0,90	15,7	0,77
0,62	99,0	181,6	226,7	214,2	1,18	36,7	34,0	0,89	24,6	0,73
1,19	99,0	177,1	229,0	217,1	1,23	55,5	48,0	0,92	50,4	0,71
2,06	99,0	182,1	274,0	260,8	1,43	71,2	63,4	0,88	-	-
3,32	97,5	211,2	214,2	307,1	1,45	73,1	65,0	0,89	-	-
10,1	96,5	341,2	514,8	521,2	1,53	76,0	68,8	0,68	85,2	0,74

Tabela A13 Wpływ zmiennego stosunku molowego [SMT/TMT]/BuLi na masę molową polibutadienu i jej dystrybucję (SEC), wydajność reakcji (W) oraz zawartość struktur izomerycznych butadienu

[SMT/ TMT] /BuLi	W [%]	SEC [kg/mol]				¹ H NMR [%]	ATR-FT-IR [%]		¹³ C NMR [%]	
		Mn	Mp	Mw	M _w /M _n	winył	winył	cis/trans	winył	cis/trans
0	99,1	164,9	174,5	179,4	1,09	9,0	9,9	1,24	4,9	0,96
0,50	98,7	169,6	207,2	196,6	1,16	34,7	32,1	0,95	25,1	0,75
0,80	97,5	164,4	204,3	202,3	1,23	51,2	44,5	0,97	46,3	0,72
1,79	99,0	186,4	235,9	230,5	1,24	64,8	55,7	1,06	-	-
4,06	98,4	83,0	120,1	116,8	1,41	66,7	57,1	1,00	72,1	0,64

Tabela A14 Wpływ zmiennego stosunku molowego [SMT/DMEAEAE]/BuLi na masę molową polibutadienu i jej dystrybucję (SEC), wydajność reakcji (W) oraz zawartość struktur izomerycznych butadienu

[SMT/ DMEAEAE] /BuLi	W [%]	SEC [kg/mol]				¹ H NMR [%]	ATR-FT-IR [%]		¹³ C NMR [%]	
		Mn	Mp	Mw	M _w /M _n	winył	winył	cis/trans	winył	cis/trans
0	99,1	164,9	174,5	179,4	1,09	9,0	9,9	1,24	4,9	0,96
0,12	98,9	140,6	182,2	161,0	1,15	15,5	18,1	1,07	-	-
0,15	98,5	159,9	183,7	172,2	1,08	17,7	20,1	1,06	9,1	0,82
0,23	98,9	152,8	196,7	174,6	1,15	23,8	25,0	1,02	12,6	0,79
0,39	98,3	162,0	206,6	197,7	1,22	42,4	38,4	0,95	32,5	0,73
0,57	97,7	165,7	201,0	190,3	1,15	61,9	54,7	0,87	60,5	0,69
0,76	97,8	153,6	187,3	169,6	1,11	81,2	74,0	0,72	-	-
0,95	98,2	138,1	175,7	161,3	1,17	88,2	84,6	0,60	95,7	0,77
1,54	96,5	153,5	157,2	161,1	1,05	87,0	86,2	0,31	-	-
2,24	96,8	151,1	153,8	160,6	1,06	88,1	85,6	0,05	96,5	0,56

Tabela A15 Wpływ zmiennego stosunku molowego [SMT/DTP]/BuLi na masę molową polibutadienu i jej dystrybucję (SEC), wydajność reakcji (W) oraz zawartość struktur izomerycznych butadienu

[SMT/ DTP] /BuLi	W [%]	SEC [kg/mol]				¹ H NMR [%]	ATR-FT-IR [%]		¹³ C NMR [%]	
		Mn	Mp	Mw	M _w /M _n	winył	winył	cis/trans	winył	cis/trans
0	99,1	164,9	174,5	179,4	1,09	9,0	9,9	1,24	4,9	0,96
0,11	98,0	181,1	180,9	217,6	1,20	13,0	15,5	1,14	-	-
0,19	97,2	188,8	190,3	284,0	1,50	16,7	19,0	1,06	8,6	0,82
0,28	97,1	180,7	1881	246,7	1,37	22,9	24,4	1,01	13,0	0,79
0,52	97,1	181,9	207,6	220,1	1,21	37,8	35,0	0,93	27,8	0,74
0,82	97,2	163,9	209,2	214,8	1,31	52,0	45,2	0,93	47,6	0,73
1,90	97,0	155,7	223,2	217,8	1,40	62,7	54,0	1,02	62,4	0,75
5,95	96,9	211,8	237,7	264,4	1,25	63,4	55,9	0,97	-	-

Tabela A16 Wpływ zmiennego stosunku molowego [SMT/THF-DEA]/BuLi na masę molową polibutadienu i jej dystrybucję (SEC), wydajność reakcji (W) oraz zawartość struktur izomerycznych butadienu

[SMT/ THF-DEA] /BuLi	W [%]	SEC [kg/mol]				¹ H NMR [%]	ATR-FT-IR [%]		¹³ C NMR [%]	
		Mn	Mp	Mw	M _w /M _n	winył	winył	cis/trans	winył	cis/trans
0	99,1	164,9	174,5	179,4	1,09	9,0	9,9	1,24	4,9	0,96
0,09	97,2	169,6	173,3	197,2	1,16	13,0	15,7	1,12	-	-
0,18	97,4	167,4	180,3	233,0	1,39	18,3	20,3	1,06	9,8	0,80
0,15	95,9	182,7	195,2	245,3	1,34	23,4	24,5	1,02	13,4	0,78
0,39	98,4	171,7	203,1	211,4	1,23	35,4	33,3	0,98	25,1	0,74
0,77	97,3	161,5	202,8	201,8	1,25	58,2	49,4	0,97	55,4	0,72
1,69	97,3	174,3	207,0	233,9	1,34	69,4	60,2	1,04	73,2	0,76

Tabela A17 Wpływ zmiennego stosunku molowego S-bDMAP/BuLi na masę molową polibutadienu i jej dystrybucję (SEC), wydajność reakcji (W) oraz zawartość struktur izomerycznych butadienu

S-bDMAP/ BuLi	W [%]	SEC [kg/mol]				¹ H NMR [%]	ATR-FT-IR [%]		¹³ C NMR [%]	
		Mn	Mp	Mw	M _w /M _n	winył	winył	cis/trans	winył	cis/trans
0	99,1	164,9	174,5	179,4	1,09	9,0	9,9	1,24	4,9	0,96
0,09	97,1	171,0	174,2	180,5	1,06	12,8	15,3	1,14	7,7	0,92
0,20	97,1	211,9	214,1	232,6	1,10	20,1	21,6	1,08	12,5	0,87
0,40	97,0	197,7	185,8	211,5	1,07	36,9	34,4	0,99	27,6	0,82
0,67	96,0	172,0	182,2	184,0	1,07	54,9	47,4	1,04	56,8	0,82
1,30	64,7	-	-	-	-	58,8	50,1	1,02	-	-
2,94	52,6	-	-	-	-	67,2	58,6	0,94	-	-

Tabela A18 Wpływ zmiennego stosunku molowego S-DMAEMAE/BuLi na masę molową polibutadienu i jej dystrybucję (SEC), wydajność reakcji (W) oraz zawartość struktur izomerycznych butadienu

S-DMAEMAE/ BuLi	W [%]	SEC [kg/mol]				¹ H NMR [%]	ATR-FT-IR [%]		¹³ C NMR [%]	
		Mn	Mp	Mw	M _w /M _n	winył	winył	cis/trans	winył	cis/trans
0	99,1	164,9	174,5	179,4	1,09	9,0	9,9	1,24	4,9	0,96
0,09	95,6	174,4	185,4	231,9	1,33	10,2	13,5	1,12	-	-
0,19	95,6	188,8	203,6	233,4	1,24	11,5	14,9	1,12	-	-
0,49	95,4	238,1	253,6	275,2	1,16	18,7	20,8	1,07	11,7	0,87
0,83	92,2	194,1	207,1	210,2	1,08	29,8	28,8	0,98	-	-
3,61	30,3	117,8	199,5	151,8	1,29	59,4	50,5	0,99	62,6	0,82
5,01	19,5	121,2	184,2	158,8	1,31	66,6	56,7	1,03	72,5	0,85

Tabela A19 Wpływ zmiennego stosunku molowego S-DEGMEE/BuLi na masę molową polibutadienu i jej dystrybucję (SEC), wydajność reakcji (W) oraz zawartość struktur izomerycznych butadienu

S-DEGMEE/ BuLi	W [%]	SEC [kg/mol]				¹ H NMR [%]	ATR-FT-IR [%]		¹³ C NMR [%]	
		Mn	Mp	Mw	M _w /M _n	winył	winył	cis/trans	winył	cis/trans
0	99,1	164,9	174,5	179,4	1,09	9,0	9,9	1,24	4,9	0,96
0,11	96,5	241,3	242,6	265,4	1,10	13,3	15,0	1,15	-	-
0,19	96,4	165,7	167,9	81,4	1,10	15,9	17,9	1,10	10,5	0,86
0,39	94,3	188,9	199,5	214,7	1,14	29,1	28,4	1,02	22,2	0,83
1,04	60,9	134,3	156,7	152,5	1,14	54,9	47,2	1,06	54,2	0,88
1,51	34,4	69,7	85,3	83,2	1,20	70,4	61,0	1,02	-	-
3,95	26,8	77,4	85,4	94,0	1,22	75,0	66,2	1,05	82,7	0,88

Tabela A20 Wpływ zmiennego stosunku molowego S-DMAEE/BuLi na masę molową polibutadienu i jej dystrybucję (SEC), wydajność reakcji (W) oraz zawartość struktur izomerycznych butadienu

S-DMAEE/ BuLi	W [%]	SEC [kg/mol]				¹ H NMR [%]	ATR-FT-IR [%]		¹³ C NMR [%]	
		Mn	Mp	Mw	M _w /M _n	winył	winył	cis/trans	winył	cis/trans
0	99,1	164,9	174,5	179,4	1,09	9,0	9,9	1,24	4,9	0,96
0,09	94,2	167,0	168,3	183,5	1,10	10,7	13,0	1,16	-	-
0,19	94,1	202,6	209,0	221,1	1,09	11,6	14,1	1,17	6,8	0,91
0,49	93,7	245,8	265,0	279,2	1,14	18,9	20,5	1,08	11,5	0,88
1,02	94,2	201,9	281,7	270,3	1,34	54,4	47,2	1,02	53,4	0,79
2,13	64,6	-	-	-	-	72,1	63,5	1,03	-	-
3,20	45,6	152,7	203,6	189,0	1,24	75,7	67,1	1,06	78,5	0,89

Tabela A21 Zawartość diad struktur izomerycznych butadienu w zależności od stężenia modyfikatora polarnego (MOD/BuLi) oraz rodzaju kompleksu

			Zawartość diad struktur izomerycznych butadienu [%]						
Modyfikator	Kompleks	MOD /BuLi	C-V	T-V	V-C	V-T	C-(1,4)	T-(1,4)	V-V
-		0	3,2	3,5	2,3	4,4	25,7	57,1	3,8
TMEDA		0,24	3,9	5,3	3,2	5,9	20,6	57,2	3,9
		0,71	7,3	8,7	4,3	11,7	11,2	40,1	16,6
		1,87	7,5	10,0	2,6	14,9	4,8	23,5	36,6
		5,41	8,2	8,1	0,0	16,3	3,1	18,9	45,5
Me ₆ TREN		0,12	6,6	7,4	5,8	8,2	15,0	45,3	11,8
		0,29	7,3	9,4	6,2	10,5	10,0	34,4	22,2
		1,39	6,4	11,0	5,0	12,3	5,5	29,9	30,0
DMPIP		0,95	2,7	2,7	1,4	4,1	23,9	62,0	3,1
		24,49	3,9	4,6	2,3	6,2	19,5	57,8	5,5
		194,83	6,1	8,1	5,0	9,2	12,7	44,8	14,2
TMT		0,58	2,8	3,9	0,9	5,8	21,2	59,6	5,9
		5,38	5,1	7,9	4,4	8,7	14,2	50,0	9,7
		50,85	6,8	8,7	5,6	10,0	10,8	40,7	17,3
Me ₄ CYCLAM		0,13	4,1	4,8	2,0	6,9	20,7	55,1	6,3
		0,35	5,3	6,9	3,2	9,0	14,7	45,6	15,3
		9,48	7,4	8,9	3,1	13,1	6,5	28,4	32,6
DTP	σ	0,07	2,8	4,3	3,0	4,2	24,1	61,6	0,0
		0,31	5,6	8,0	5,3	8,4	16,0	48,2	8,6
		0,84	7,4	10,5	6,9	11,0	8,0	28,6	27,6
		7,55	7,3	7,6	3,8	11,0	2,8	13,6	53,9
THF-DEA		0,11	3,3	4,6	2,5	5,4	21,5	60,3	2,4
		0,41	6,4	8,8	5,9	9,3	13,5	44,5	11,5
		1,13	7,9	9,1	5,5	11,6	5,4	23,4	37,2
		27,27	7,2	7,4	2,2	12,4	3,1	16,8	50,8
DMEAE		0,16	4,1	5,0	3,3	5,9	20,2	59,4	2,0
		0,43	6,5	9,5	5,6	10,5	11,7	42,7	13,5
		0,77	6,8	9,2	3,7	12,3	3,6	20,7	43,7
		9,46	5,8	8,0	0,3	13,5	2,1	15,0	55,3
DMDEE		0,6	3,6	5,6	3,9	5,3	21,5	60,2	0,0
		1,43	6,5	10,2	6,5	10,2	12,8	42,8	10,9
		3,3	7,4	12,1	6,8	12,7	6,2	25,8	29,0
		20,7	5,4	8,2	0,9	12,7	1,8	13,2	57,9
ETE		0,2	3,5	5,2	3,7	5,0	21,9	60,7	0,0
		0,61	5,1	7,9	5,5	7,5	18,0	52,7	3,4
		3,14	6,8	9,4	5,1	11,1	6,9	28,6	32,2
SMT	μ	0,2	3,4	4,0	3,4	4,1	25,3	58,5	1,4
		0,4	4,6	6,1	5,1	5,5	22,2	55,5	1,0

		0,7	6,2	8,6	6,7	8,1	16,7	45,6	8,0
		1	7,2	9,6	7,3	9,5	12,1	36,0	18,2
		4,5	6,3	10,2	5,4	11,1	10,0	34,4	22,6
[SMT/TMEDA]	$\sigma+\mu$	0,19	2,8	4,3	2,9	4,2	24,4	61,5	0,0
		0,4	5,5	8,1	5,7	7,9	17,6	49,9	5,2
		0,62	6,4	9,1	3,3	12,1	11,4	37,7	20,0
		1,19	7,8	10,3	6,4	11,6	6,4	24,1	33,4
		10,1	6,2	7,4	1,5	12,1	1,8	11,3	59,7
[SMT/DMEAEAE]		0,15	4,2	6,2	5,0	5,3	21,6	55,6	2,00
		0,23	5,3	7,1	5,5	6,9	19,2	52,1	3,9
		0,39	7,2	9,6	6,1	10,7	10,8	35,0	20,5
		0,57	7,7	9,5	5,2	12,0	5,2	21,0	39,4
		0,95	5,1	6,1	2,8	8,4	0,6	5,6	71,4
		2,24	3,6	5,9	0,2	9,2	0,5	5,9	74,8
[SMT/TMT]		0,5	7,3	9,5	6,8	10,0	13,0	40,3	13,0
		0,8	8,5	10,1	7,1	11,6	7,2	26,4	29,1
		4,06	8,4	9,5	5,6	12,4	3,2	15,6	45,3
[SMT/DTP]		0,19	4,3	5,7	4,7	5,4	22,0	56,9	0,9
		0,28	5,3	7,2	5,3	7,2	18,8	51,6	4,6
		0,52	7,3	9,7	7,0	11,0	12,0	37,7	16,3
		0,82	8,1	10,1	7,4	10,7	7,9	26,3	29,6
	1,9	8,6	8,9	5,9	11,6	5,0	19,4	40,6	
[SMT/THF-DEA]	0,18	4,6	6,4	4,9	6,0	20,8	55,5	1,9	
	0,15	5,5	7,3	5,5	7,3	18,7	51,3	4,5	
	0,39	7,0	9,4	6,4	9,9	13,0	40,3	14,0	
	0,77	8,4	9,7	7,1	11,0	6,2	21,9	35,6	
	1,69	8,5	8,1	4,9	11,6	3,4	15,8	47,7	
S-DEGMEE	$\sigma-\mu$	0,19	4,7	4,5	3,1	6,1	21,6	55,7	4,3
		0,39	6,2	7,6	4,2	9,5	15,2	44,4	12,9
		1,04	8,1	8,3	6,6	9,9	7,4	25,3	34,5
		3,95	8,9	6,5	4,7	10,7	2,7	13,7	52,8
S-bDMAP		0,09	4,0	3,9	2,2	5,6	23,8	56,8	3,7
		0,2	4,3	5,4	3,1	6,6	19,4	52,4	8,7
		0,4	6,3	8,0	3,8	10,4	13,1	39,7	18,7
		0,67	8,1	8,6	5,5	11,2	7,1	25,4	34,0
S-DMAEE		0,19	3,5	4,4	3,2	4,7	23,3	55,1	5,9
		0,49	4,8	5,5	3,2	7,1	19,4	52,8	7,4
		1,02	7,5	8,8	4,9	11,3	7,3	27,0	33,3
		2,13	9,5	6,9	4,6	11,8	3,5	16,6	47,2
S-DMAEMAE		0,49	5,1	5,9	4,4	6,6	20,1	50,9	7,1
		3,61	8,1	9,0	5,8	11,2	5,9	20,8	39,2
		5,01	8,5	8,0	5,4	11,1	4,3	16,9	45,8

Tabela A22 Zestawienie wyników z wykonywania pomiarów zmian cieplnych oraz obliczeń entalpii interakcji zasadowych i kwasowych modyfikatorów polarnych z *n*-butylolitem jak i polimeryzacji 1,3-butadienu w obecności równomolowego stężenia MOD/BuLi w temperaturze pokojowej

MOD	CH [mol]·10 ⁻¹	BuLi [mol]·10 ⁻³	MOD [mol]·10 ⁻²	MOD /BuLi	T _{n-1} [°C]	T _n [°C]	ΔT [°C]	q [J]	ΔH _{MOD/BuLi} [kJ/mol]	BD [mol]·10 ⁻³	T _{n-1} [°C]	T _n [°C]	ΔT [°C]	q [J]	ΔH _{BD} [kJ/mol]
TMEDA	1,915	6,445	0,366	0,57	21,6	26,2	4,6	183,6	-28,5						
			0,423	1,22	26,1	26,9	0,8	32,0	-33,5						
			1,621	3,74	26,1	27,1	1,0	42,4	-40,0						
TMEDA	1,919	6,419	0,675	1,05	21,3	26,8	5,5	223,3	-34,8	6,357	26,9	41,9	15,0	627,8	-98,8
DMEAEE	1,933	6,294	0,309	0,49	21,1	39,3	18,2	730,4	-116,0						
			0,261	0,90	39,2	43,0	3,8	152,1	-140,2						
			0,660	1,95	43,0	43,5	0,5	20,4	-143,5						
DMEAEE	1,877	6,428	0,667	1,04	21,3	44,7	23,4	930,4	-144,7	6,239	46,5	50,2	3,7	151,7	-24,3
DTP	1,894	6,268	0,333	0,53	21,3	25,6	4,3	169,5	-27,0						
			0,329	1,06	24,6	26,6	2,0	78,8	-39,6						
			1,466	3,40	25,9	26,9	1,0	41,7	-46,3						
DTP	1,907	6,087	0,667	1,10	21,1	26,3	5,2	209,5	-34,4	6,239	25,4	41,3	15,9	660,3	-105,8
THF-DEA	1,917	6,445	0,351	0,55	21,6	29,7	8,1	323,4	-50,2						
			0,342	1,08	28,5	33,3	4,8	191,6	-79,9						
			0,649	2,08	32,9	39,6	6,7	271,5	-122,0						
THF-DEA	1,936	6,384	0,673	1,05	22,3	37,7	15,4	630,4	-98,8	6,264	32,2	44,7	12,5	527,2	-84,2
ETE	1,903	6,379	0,667	1,05	21,5	33,3	11,8	475,2	-74,5						
			0,661	2,08	32,2	38,0	5,8	233,5	-111,1						
			1,767	4,85	48,0	51,0	3,0	127,3	-131,1						
ETE	1,905	6,325	0,671	1,06	21,1	34,5	13,4	540,1	-85,4	6,172	21,3	44,7	23,4	971,8	-157,5
Me6TREN	1,910	6,346	0,094	0,15	21,1	25,4	4,3	168,8	-26,6						
			0,097	0,30	24,2	27,7	3,5	137,4	-48,3						
			0,091	0,44	27,7	30,5	2,8	109,9	-65,6						
Me6TREN	1,860	6,461	0,138	0,21	22,3	26,6	4,3	165,2	-25,6						
			0,617	1,84	31,8	34,8	3,0	118,1	-85,7						
			1,721	3,55	34,8	37,8	3,0	124,7	-86,7						
SMT	1,934	6,332	0,246	0,39	21,6	25,2	3,6	144,1	-22,8						
			0,301	0,48	24,7	25,9	1,2	48,2	-30,4						
			0,570	1,38	25,8	26,2	0,4	16,3	-32,9						
SMT	1,928	6,826	0,582	3,00	21,4	27,6	6,2	252,2	-36,9	6,234	24,5	27,8	3,3	136,4	-22,0
SMT	1,902	6,449	0,588	0,91	20,1	25,4	5,3	212,6	-33,0						

Tabela A23 Zestawienie wyników z wykonywania pomiarów zmian cieplnych oraz obliczeń entalpii interakcji mieszanych modyfikatorów polarnych z *n*-butylolitem jak i polimeryzacji 1,3-butadienu w obecności równomolowego stężenia MOD/BuLi w temperaturze pokojowej

[SMT/MOD]	CH [mol]·10 ⁻¹	BuLi [mol] ·10 ⁻³	SMT [mol] ·10 ⁻²	MOD [mol] ·10 ⁻²	[SMT/MOD] /BuLi	T _{n-1} [°C]	T _n [°C]	ΔT [°C]	q [J]	ΔH _{MOD/BuLi} [kJ/mol]	BD [mol] ·10 ⁻³	T _{n-1} [°C]	T _n [°C]	ΔT [°C]	q [J]	ΔH _{BD} [kJ/mol]
[SMT/TMEDA]	1,99	6,48	0,173	0,196	0,57	22,1	26,0	2,0	161,2	-24,9						
			0,236	0,186	1,22	25,5	27,5	3,1	82,9	-37,7						
			0,332	0,332	2,25	25,0	28,1	0,7	129,9	-57,7						
			0,308	0,345	3,25	28,0	28,7	5,5	29,3	-62,2						
[SMT/TMEDA]	1,93	6,28	0,333	0,355	1,09	21,6	27,1	3,2	224,2	-35,7	6,042	26,5	42,0	15,5	650,4	-107,7
[SMT/DMEAEAE]	1,91	6,30	0,089	0,109	0,31	20,2	23,4	3,5	126,1	-20,0						
			0,091	0,079	0,58	23,1	26,6	12,0	137,7	-41,9						
			0,168	0,151	1,09	26,7	38,7	6,0	475,7	-117,4						
			0,393	0,311	2,21	38,7	44,7	19,3	242,4	-155,9						
[SMT/DMEAEAE]	1,90	6,42	0,317	0,317	0,99	20,8	40,1	3,6	775,1	-120,7	6,298	39,8	48,5	8,7	360,2	-57,2
[SMT/DTP]	1,90	6,38	0,170	0,175	0,54	21,0	24,6	1,7	142,8	-22,4						
			0,168	0,163	1,06	24,1	25,8	1,4	67,4	-32,9						
			0,327	0,331	2,09	25,3	26,7	4,8	56,4	-41,8						
[SMT/DTP]	1,93	6,45	0,330	0,389	1,11	21,2	26,0	7,5	196,0	-30,4	6,385	25,2	40,0	14,8	623,1	-97,6
[SMT/THF- DEA]	1,93	6,11	0,158	0,173	0,54	21,5	29,0	4,6	293,9	-48,1						
			0,173	0,181	1,12	26,8	31,4	13,2	180,5	-77,7						
			0,331	0,334	2,21	31,1	44,3	1,5	525,9	-163,8						
			0,332	0,319	3,28	44,2	45,7	1,5	59,7	-173,6						
[SMT/THF-	1,88	6,25	0,332	0,377	1,13	21,6	31,4	9,8	389,8	-62,3	6,181	29,7	43,2	13,5	553,5	-89,6

Tabela A24 Zestawienie wyników z wykonywania pomiarów zmian cieplnych oraz obliczeń entalpii interakcji równomolowych ilości kwasowego (SMT) modyfikatora polarnego z zasadowym modyfikatorem polarnym w temperaturze pokojowej

SMT + MOD	SMT [mol]·10 ⁻²	TOL [mol]·10 ⁻²	MOD [mol]·10 ⁻²	SMT/MOD	T _{n-1} [°C]	T _n [°C]	ΔT [°C]	q [J]	ΔH _{SMT/MOD} [kJ/mol]
SMT + TMEDA	1,28	2,35	1,280	1,00	22,2	27,2	5,0	38,8	-3,0
SMT + DMEAEE	1,29	2,37	1,325	1,02	21,9	27,9	6,0	47,3	-3,7
SMT + DTP	1,31	2,40	1,300	0,99	22,4	24,6	2,2	17,4	-1,3
SMT + THF-DEA	1,31	2,40	1,265	0,97	23,6	36,4	12,8	100,7	-7,7

Tabela A25 Zestawienie wyników z wykonywania pomiarów zmian cieplnych oraz obliczeń entalpii interakcji kwasowo-zasadowych modyfikatorów polarnych z *n*-butylolitem jak i polimeryzacji 1,3-butadienu w obecności równomolowego stężenia MOD/BuLi w temperaturze pokojowej

MOD	TOL [mol]	BuLi [mol]·10 ⁻³	MOD [mol]·10 ⁻²	MOD /BuLi	T _{n-1} [°C]	T _n [°C]	ΔT [°C]	q [J]	ΔH _{MOD/BuLi} [kJ/mol]	BD [mol]·10 ⁻³	T _{n-1} [°C]	T _n [°C]	ΔT [°C]	q [J]	ΔH _{BD} [kJ/mol]
S-DEGMEE	1,16	5,64	0,552	0,98	23,0	29,2	6,2	1137,7	-201,9	5,563	29,0	29,2	0,2	46,2	-8,3
S-bDMAP	1,19	7,02	0,703	1,00	20,3	28,0	7,7	1453,6	-207,0	7,064	26,7	26,9	0,2	47,6	-6,7
S-DMAEE	0,88	7,23	0,717	0,99	20,1	30,4	10,3	1445,3	-200,0	7,110	28,4	28,6	0,2	35,5	-5,0
S-DMAEMAE	0,90	6,72	0,668	0,99	21,0	30,4	9,4	1340,9	-199,5	6,737	27,9	28,4	0,5	90,1	-13,4

Tabela A26 Zestawienie wyników z wykonywania pomiarów zmian cieplnych oraz obliczeń entalpii interakcji zasadowych i kwasowych modyfikatorów polarnych z *n*-butylolitem, pomiary wykonywane w temperaturze początkowej równej $\sim 70^\circ\text{C}$

MOD	CH [mol]·10 ⁻¹	BuLi [mol]·10 ⁻³	MOD [mol]·10 ⁻²	MOD /BuLi	T _{n-1} [°C]	T _n [°C]	ΔT [°C]	q [J]	ΔH _{MOD/BuLi} [kJ/mol]
TMEDA	1,9	6,39	0,361	0,57	69,2	76	6,8	269,1	-42,1
			0,366	1,14	73,0	76,3	3,3	130,6	-62,6
			0,626	2,12	74,6	76,3	1,7	68,2	-73,2
			1,269	4,11	75,1	76,1	1,0	41,4	-79,7
DMEAE	1,9	6,41	0,370	0,58	70,2	88,8	18,6	735,7	-114,8
			0,355	1,13	86,8	90,2	3,4	134,4	-135,8
			0,861	2,47	90,0	91,2	1,2	2,0	-136,1
DTP	1,89	6,32	0,497	0,79	76,2	81,0	4,8	190,5	-30,2
			0,494	1,57	80,0	82,0	2,0	79,4	-42,7
			0,977	3,12	81,3	82,1	0,8	32,5	-47,9
			2,045	6,35	81,3	81,5	0,2	8,6	-49,2
THF-DEA	1,89	6,32	0,347	0,55	76,1	82,6	6,5	255,9	-40,5
			0,348	1,10	82,0	91,4	9,4	370,0	-98,9
			0,768	2,31	91,4	94,0	2,6	104,5	-115,5
			1,560	4,78	92,3	92,4	0,1	4,2	-116,1
SMT	1,89	6,27	0,510	0,81	75,8	76,9	1,1	43,5	-6,9
			0,561	1,71	75,8	77,0	1,2	47,6	-14,5
			0,753	2,91	75,8	76,2	0,4	16,0	-17,1

9 DOROBEK NAUKOWY

9.1 Dorobek naukowy związany z przewodem doktorskim

9.1.1 Lista opublikowanych artykułów

1. R. Kozak, M. Matlengiewicz, „Controlling chain structure of diene polymers. Part 1. Effect of butadiene and isoprene polymerization methods on microstructure and properties of their homopolymers and copolymers with styrene”, *Przem. Chem.* 2015, 94, 8, 1356 DOI: 10.15199/62.2015.8.22
2. R. Kozak, M. Matlengiewicz, „Controlling chain structure of diene polymers. Part 2. Role of polar modifiers in anionic polymerization of butadiene and isoprene and their copolymerization with styrene”, *Przem. Chem.* 2015, 94, 8, 1362 DOI: 10.15199/62.2015.8.23
3. R. Kozak, M. Matlengiewicz, „Influence of polar modifiers on microstructure of polybutadiene obtained via anionic polymerization. Part 1. Lewis base (σ) amine type polar modifiers”, *Int. J. Polymer Anal. Charact.* 2015, 20, 7, 574 DOI: 10.1080/1023666X.2015.1053599
4. R. Kozak, M. Matlengiewicz, „Influence of polar modifiers on microstructure of polybutadiene obtained via anionic polymerization. Part 2. Lewis base (σ) amine-ether and ether type polar modifiers”, *Int. J. Polymer Anal. Charact.* 2015, 20, 7, 602 DOI: 10.1080/1023666X.2015.1054079
5. R. Kozak, M. Matlengiewicz, „Influence of polar modifiers on microstructure of polybutadiene obtained via anionic polymerization, Part 3, Lewis Acid Alkoxide (μ) and Lewis Base Amine, Amine-Ether and Ether Mixed Type ($\sigma+\mu$) Polar Modifiers”, *Int. J. Polymer Anal. Charact.*, 2016, 21, 1, 44 DOI: 10.1080/1023666X.2015.1091906
6. R. Kozak, M. Matlengiewicz, „Influence of polar modifiers on microstructure of polybutadiene obtained by anionic polymerization. Part 4: Acid-base polar modifiers forming $\sigma-\mu$ complexes: Amine-alkoxide, amine-ether-alkoxide, and ether-alkoxide”, *Int. J. Polymer Anal. Charact.*, 2016, 21, 1, 59 DOI: 10.1080/1023666X.2016.1092655

7. R. Kozak, M. Matlengiewicz, "Influence of Polar Modifiers on Microstructure of Polybutadiene Obtained by Anionic Polymerization. Part 5: Comparison of μ , σ , $\sigma+\mu$, $\sigma-\mu$ Complexes", *Int. J. Polymer Anal. Charact.*, 2017, 22, 1, 51
DOI: 10.1080/1023666X.2016.1230264
8. R. Kozak, M. Matlengiewicz, „Effect of enthalpy of polar modifiers interaction with *n*-butyllithium on the reaction enthalpy, kinetics and chain microstructure during anionic polymerization of 1,3-butadiene”, *w przygotowaniu*

9.1.2 Publikacje pokonferencyjne

1. R. Kozak, M. Matlengiewicz, „Influence of σ and μ complexing agents on microstructure of polybutadiene obtained via anionic polymerization”, *Advances in Plastics Technology, APT'15, Sosnowiec, 13-15.09.2015*, ISBN 978-83-63555-47-4
2. R. Kozak, M. Matlengiewicz, „Tailoring polybutadiene properties via application of σ and μ polar modifiers during anionic polymerization”, *Advances in Coatings Technology, ACT'16, Sosnowiec, 08-10.10.2015*, ISBN 978-83-63555-50-4

9.1.3 Prezentacje ustne na konferencjach

1. R. Kozak, M. Matlengiewicz, „Influence of polar modifiers on reaction kinetics, microstructure and properties of polybutadiene obtained by anionic polymerization”, *IV Konferencja Generacja Synthos, Zakopane, 20-21.11.2014*
2. R. Kozak, M. Matlengiewicz, „Influence of σ and μ complexing agents on microstructure of polybutadiene obtained via anionic polymerization”, *V Konferencja Generacja Synthos, Wieliczka, 11-12.06.2015*
3. R. Kozak, M. Matlengiewicz, „Influence of σ and μ complexing agents on microstructure of polybutadiene obtained via anionic polymerization”, *Advances in Plastics Technology, APT'15, Sosnowiec, 13-15.09.2015*
4. R. Kozak, M. Matlengiewicz, „Tailoring polybutadiene properties via application of σ and μ polar modifiers during anionic polymerization”, *Advances in Coatings Technology, ACT'16, Sosnowiec, 08-10.10.2015*

5. R. Kozak, M. Matlengiewicz, "Polar modifiers forming σ and μ complexes with polimer living center – influence on polybutadiene microstructure, reaction kinetics, enthalpy and rubber properties", VII Konferencja Generacja Synthos, Praga, 24-25.11.2016

9.1.4 Patenty

W okresie prowadzenia badań nad pracą doktorską uzyskano współautorstwo dwóch patentów, które nie wynikają bezpośrednio z tematyki rozprawy doktorskiej ale dotyczą tej samej dziedziny tj. kauczuku syntetycznego.

1. B. Janowski, R. Kozak, P. Weda, B. Robak, „Initiators for the copolymerisation of diene monomers and vinyl aromatic monomers”, European Patent Application No. EP2016/057757, IPN: WO/2016/162482 A1
2. B. Janowski, J. Rogoża, R. Kozak, P. Weda, B. Robak, „Elastomeric copolymers based on [bis(trihydrocarbylsilyl)aminosilyl]-functionalized styrene and their use in the preparation of rubbers”, European Patent Application No. EP2016/057834, IPN: WO/2016/162528 A1

9.2 Współautorstwo prac niezwiązanych z przewodem doktorskim

9.2.1 Prezentacje ustne na konferencjach i publikacje pokonferencyjne

1. B. Robak, R. Kozak, P. Weda, B. Trzebicka, A. Dworak „Polimerowe nanokontenery do enkapsulacji peptydów” BioMedTech Silesia 2010, Zabrze, 12.03.2010
2. B. Robak, P. Weda, R. Kozak, B. Trzebicka, A. Dworak, J. Silberring „Core-shell nanoparticles for encapsulation and transport of peptides” Biomaterials in Medicine and Veterinary Medicine, Rytro 14.10.2010 – 17.10.2010 (Mat. Konf. 99-101, s. 100)
3. R. Kozak, P. Weda, B. Trzebicka, A. Dworak, „Biodegradation of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) networks obtained by radical polymerisation”, i-PolyMat, Netherlands, 16-19.05.2010
4. B. Robak, P. Weda, R. Kozak, J. Silberring, B. Trzebicka, A. Dworak, „Nanocząstki o strukturze rdzeń-powłoka do enkapsulacji i transportu peptydów”, Inżynieria

Biomateriałów, Engineering of Biomaterials, Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów, ISSN 1429-7248, 2010, 13, nr 99–101, s. 100–101

5. B. Robak, P. Weda, R. Kozak, R. Motyka, R. Trzcińska, A. Kowalczyk, B. Trzebicka, J. Silberring, A. Dworak, „Mezoglobule z polimerów termoczułych do enkapsulacji substancji biologicznie czynnych”, „Chemia dla środowiska i cywilizacji”: 55. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Białystok, 16–20.09.2012, Materiały zjazdowe: Warszawa, Polskie Towarzystwo Chemiczne, 2012, s. 392–393
6. B. Janowski, R. Kozak, B. Robak, J. Rogoża, P. Weda, „Study on functionalization of solution-SBR by oligosiloxanes having alkoxyethyl side groups”, KHK: 12th Fall Rubber Colloquium, Hannover, Germany, 2016

10 LITERATURA CYTOWANA

- ¹ J.R. White, S.K. De, „*Rubber technologist's handbook*”, Rapra Technology Limited, Polestar Scientifica, United Kingdom, Exeter, 2001
- ² H. Saechtling, „*Tworzywa sztuczne. Poradnik*”, WNT, Warszawa, 2000
- ³ LCM International, Outlook for Natural & Synthetic Rubbers 2015 Report, 2015
- ⁴ American Chemical Society National Historic Chemical Landmarks. U.S. Synthetic Rubber Program (data dostępu 19.11.2016)
<http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/syntheticrubber.html>
- ⁵ C.D. Anderson, E.S. Daniels, „*Emulsion polymerization and latex applications*”, Rapra Review Reports, 2003, 14, 4
- ⁶ Z. Zhang, D. Cui, B. Wang, B. Liu, Y. Yang, „*Molecular catalysis of rare-earth elements structure and bonding*”, 2010, 137, 49
- ⁷ H. L. Hsieh, R. P. Quirk, „*Anionic polymerization: principles and practical applications*”, M. Dekker, New York, 1996
- ⁸ J. Pielichowski, A. Puszyński, „*Chemia Polimerów*”, Wydawnictwo Naukowo Techniczne „Teza”, Kraków, 2004
- ⁹ Z. Florjańczyk, S. Penczek, „*Chemia polimerów, Tom I i II*”, PWN, Warszawa, 2008
- ¹⁰ F.A. Bovey, P.A. Mirau, „*NMR of polymers*”, Academic Press, Nowy Jork, 1996
- ¹¹ K. Hatada, T. Kitayama, „*NMR spectroscopy of polymers*”, Springer Laboratory, Nowy Jork, 2004
- ¹² V.D. Mochel, „Carbon-13 NMR of polybutadiene”, *J. Polym. Sci. Part A*, 1972, 10, 1009
- ¹³ Y. Tanaka, H. Sato, „Sequence distribution of cis-1,4- and trans-1,4-units in polyisoprenes” *Polymer*, 1976, 17, 113
- ¹⁴ H. Sato, K. Takebayashi, Y. Tanaka, „Analysis of carbon-13 NMR of polybutadiene by means of low molecular weight model compounds”, *Macromolecules*, 1987, 20, 2418
- ¹⁵ N. Makhyanov, „Determination of configurational isomers in polybutadienes by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy”, *Polym. Sci. Series A*, 2012, 54, 2
- ¹⁶ Y. Tanaka, H. Sato, M. Ogawa, K. Hatada, Y. Terawaki, „Determination of sequence distribution in 1,4-polybutadiene by ¹³C-NMR spectra”, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1974, 12, 369

- 17 A.D.H. Clague, J.A.M. Broekhoven, L.P. Blaauw, „¹³C Nuclear magnetic resonance spectroscopy of polydienes, microstructure of polybutadiene”, *Macromolecules*, 1974, 7, 3, 348
- 18 A.D.H. Clague, J.A.M. Broekhoven, J.W. Haan, „¹³C NMR of 1,4-polybutadiene”, *J. Polym. Sci, Polym. Lett. Ed.* 1973, 11, 5, 305
- 19 Y. Tanaka, H. Sato, T. Seimiya, „¹³C-NMR of polyisoprenes: sequence distribution of *cis*-1,4 and *trans*-1,4 units”, *Polym. J.* 1975, 7, 264
- 20 Y. Tanaka, H. Sato, A. Ono, „Distribution of isomeric structures in polyisoprenes”, *Polymer*, 1977, 18, 580
- 21 W. Gronski, N. Murayama, H.J. Gantow, T. Miyamoto, „On the structure of 3,4-/cis-1,4-polyisoprene by ¹³C N.M.R.” *Polymer*, 1976, 17, 358
- 22 D.H. Beebe, „Structure of 3,4-(cis-1,4-)trans-1,4-polyisoprene by ¹³C n.m.r.” *Polymer*, 1978, 19, 231
- 23 A.L. Segre, M. Delfini, F. Conti, A. Boicelli „N.m.r. studies of butadiene-styrene copolymers”, *Polymer*, 1975, 16, 338
- 24 A.R. Katritzky, D.E. Weiss, „Carbon-13 nuclear magnetic resonance determination of the sequence structure of styrene-butadiene copolymers”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1974, 402
- 25 Q. Wang, Y. Wang, M. Liao, C. Zhang, „Formation of SBS thermoplastic block copolymer using hexamethyleneimine alkenyl lithium (N-Li) initiator”, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 100, 81
- 26 L.J. Kuzma, „*Rubber Technology*”, 3rd Edition, M. Morton, Van Nostrand Reinhold, Nowy York, 1987
- 27 R. Kramer, „*Chemometric techniques for quantitative analysis*”, M. Dekker, Nowy York, 1998
- 28 M. Szafran „*Spektroskopia FT-IR w określaniu struktury oraz analizie jakościowo-ilościowej związków organicznych: NIR - zastosowanie w analizie chemicznej*” Ogólnopolska Konferencja Naukowa, materiały konferencyjne, Poznań, 2006
- 29 K. Buhlak „Spektroskopia w bliskiej podczerwieni (NIR) jako szybka i skuteczna metoda oceny jakości surowców i produktów”, *Towaroznawcze Problemy Jakości*, 2006, 3, 8, 33
- 30 R. Kozak, M. Matlengiewicz, „Influence of polar modifiers on microstructure of polybutadiene obtained by anionic polymerization. Part 1: Lewis base (σ) amine-type polar modifiers”, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 2015, 20, 574
- 31 J. Guilment, L. Bokobza, „Determination of polybutadiene microstructures and styrene-butadiene copolymers by vibrational techniques combined with chemometric treatment”, *Vibrational Spectroscopy*, 2001, 26, 133

- 32 R.S. Silas, J. Yates, V. Thorton, „Determination of Unsaturation Distribution in Polybutadienes by Infrared Spectrometry”, *Anal. Chem.* 1959, 31, 529
- 33 J. Haslam, H.A. Willis, D.C.M. Squirrel, „*Identification and Analysis of Plastics*”, 2nd Edition, Butterworth, Londyn, 1972
- 34 R.R. Hampton, „Infrared Analysis of Low Temperature Polymers”, *Anal. Chem.*, 1949, 21, 923
- 35 R. Ramharack, *Polym. News.* 1988, 13, 174
- 36 F.A. Bovey, G.V.D. Tiers, „Polymer NSR spectroscopy. III. The rates of the propagation steps in the isotactic and syndiotactic polymerization of methyl methacrylate”, *J. Polym. Sci.* 1960, 44, 173
- 37 W. Zielinski,; A. Rajca, „*Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*”, WNT, Warszawa, 1995
- 38 J. McMurry, „*Chemia Organiczna*”, Część 3, Rozdział 13, WNT, Warszawa, 2005
- 39 A.E. Tonelli, „*NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational Connection*”, VCH, New York, 1989
- 40 J.L. Koenig, „*Spectroscopy of Polymers*”, American Chemical Society, Washington, 1992
- 41 A.J. Brandolini, D.D. Hills, „*NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives*”, Marcel Dekker, New York, 2000
- 42 G. Nguyen, D. Nicole, M. Swistek, M. Matlengiewicz, B. Wiegert, „Sequence Distribution of the Methyl Methacrylate Ethyl Acrylate Copolymer by ^{13}C NMR Spectroscopy”, *Polymer*, 1997, 38, 14, 3455
- 43 Y. Kim, J. Harwood, „Analysis of sequence distribution in methyl methacrylate-methyl acrylate copolymers by ^{13}C NMR spectroscopy”, *Polymer*, 2002, 43, 3229
- 44 M. Matlengiewicz, „*Microstructure Analysis of Acrylate-Methacrylate Copolymers by ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*”; *Encyclopaedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyer (editor), S1, 725, Chichester, UK: John Wiley & Sony, 2010
- 45 A. Yoshioka, K. Komuro, A. Ueda, H. Watanabe, S. Akita, T. Masuda, A. Nakajima, „Structure and physical properties of high-vinyl polybutadiene rubbers and their blends”, *Pure Appl. Chem.* 1986, 58, 12, 1697
- 46 D.M. Grant,; E.G.J. Paul, „Carbon-13 magnetic resonance. II. Chemical shift data for the alkanes”, *Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 2984
- 47 L.P. Lindeman, J.Q. Adama, „Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry. Chemical shifts for the paraffins through C 9 ”, *Anal. Chem.* 1971, 46, 1245

- 48 H.L. Hsieh, „Kinetics of polymerization of butadiene, isoprene, and styrene with alkyllithiums. Part I. Rate of polymerization”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1965, 3, 153
- 49 J.E.L. Roovers, S. Bywater, „Kinetics of the anionic polymerization of styrene in benzene. Effect of the alkali-metal counter-ion”, *Trans. Faraday Soc.* 1966, 62, 701
- 50 J.E.L. Roovers, S. Bywater, „Effect of counter-ion in the anionic polymerization of styrene in cyclohexane”, *Can. J. Chem.* 1968, 46, 2711
- 51 D.J. Worsfold, „Anionic copolymerization of styrene and isoprene in cyclohexane”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1967, 5, 2783
- 52 M. Schlosser, „Superbases for Organic Synthesis”, *Pure Appl. Chem.* 1988, 60, 1627
- 53 M. Schlosser, *Modern synthetic methods Vol. 6*, (ed. R. Scheffold), Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, Szwajcaria, 1992
- 54 A.C. Jones, A.W. Sanders, M.J. Bevan, H.J. Reich, „Reactivity of individual organolithium aggregates: a RINMR study of n-butyllithium and 2-methoxy-6-(methoxymethyl) phenyllithium”, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 3492
- 55 A. Antkowiak, A.F. Halasa, D.P. Tate, „Temperature and concentration effects on polar-modified alkyllithium polymerizations and copolymerizations”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1972, 10, 1319
- 56 R. Werbowyj, S. Bywater, D.J. Worsfold, „Complexes of butadienyllithium oligomers with tetramethylethylenediamine and polymer microstructure in diamine modified butadiene polymerization”, *Eur. Polym. J.* 1986, 22, 707
- 57 A.F. Halasa, D.F. Lohr, J.E. Hall, „Anionic polymerization to high vinyl polybutadiene”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1981, 19, 1357
- 58 D. Beckelmann, F. Bandermann, „Classification of polar additives with respect to their influence on the microstructure in anionic polymerization of isoprene with butyllithium by transition energy measurements”, *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 73, 1533
- 59 R. Kozak, M. Matlengiewicz, „Controlling chain structure of diene polymers. Part 2. Role of polar modifiers in anionic polymerization of butadiene and isoprene and their copolymerization with styrene”, *Przem. Chem.* 2015, 1, 152
- 60 A. Touris, S. Chanpuriya, M.A. Hillmyer, F.S. Bates, „Synthetic strategies for the generation of ABCA' type asymmetric tetrablock terpolymers”, *Polym. Chem.* 2014, 5, 5551
- 61 D.H. Richards, „The polymerization and copolymerization of butadiene”, *Chem. Soc. Rev.* 1977, 6, 235
- 62 A.H.E. Müller, K. Matyjaszewski (ed.), „Controlled and living polymerizations”, Weinheim, 2009

- 63 J. Hofmans, L. Maesele, G. Wang, K. Janssens, M. van Beylen, „The influence of π -complexing additives on the dissociation of organolithium compounds in non-polar medium: a long time unexplored area in anionic polymerization”, *Polymer*, 2003, 44, 4109
- 64 R.D. de Leon, M.T.A. Cordova, F.J.E. Medrano, J.D. Elizondo, O.P. Camacho, A.R. Quiroz, R.I.N. Cespedes, A.C. Facio, „Polymerization of 1,3-butadiene with several catalytic systems based on neodymium or lithium in presence of ionic liquids”, *Macromol. Symp.* 2013, 325–326, 194
- 65 C.A. Uraneck, „Influence of temperature on microstructure of anionic-initiated polybutadiene”, *J. Polym. Sci. Part A1*, 1971, 9, 2273
- 66 H. Hsieh, C.F. Wofford, „Alkyl lithium and alkali metal tert-butoxide as polymerization initiator”, *J. Polym. Sci. Part A1*, 1969, 7, 449
- 67 R. Werbowyj, S. Bywater, D.J. Worsfold, „Complexes of butadienyllithium oligomers with tetramethylethylenediamine and polymer microstructure in diamine modified butadiene polymerization”, *Eur. Polym. J.* 1986, 22, 707
- 68 A.F. Halasa, W.L. Hsu, „Synthesis of high vinyl elastomers via mixed organolithium and sodium alkoxide in the presence of polar modifier”, *Polymer*, 2002, 43, 7111
- 69 D.B. Collum, „Is N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine a good ligand for lithium?”, *Acc. Chem. Res.* 1992, 25, 448
- 70 D. Yan, P. Ye, H. Zhang, „Kinetic model of living ionic polymerization with three active species”, *Sci. China, Ser. B: Chem.* 1998, 41, 3, 278
- 71 J.A.T. López, J.J.B. Tapia, C.M. Maldonado, L.R. Guerrero, „Kinetics of the anionic polymerization of buta-1,3-diene considering different reactivities of the *cis*, *trans* and vinyl structural units”, *Macromol. React. Eng.* 2008, 2, 436
- 72 A.R. Schultz, C. Jangu, T.E. Long, „Thermal and living anionic polymerization of 4-vinylbenzyl piperidine”, *Polym. Chem.* 2014, 5, 6003
- 73 J.N. Hay, J.F. McCabe, J.C. Robb, „Kinetics of reaction of metal alkyls with alkenes. Part 7. *n*-Butyl lithium and N,N,N':N'-tetramethylethylenediamine with butadiene”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1972, 68, 1
- 74 R F. Storey, „*Fundamentals of controlled/living radical polymerization, Chapter 2: Fundamental Aspects of Living Polymerization*”, Editors: N.V. Tsarevsky, B.S. Sumerlin, RSC Polymer Chemistry Series, 2013, 60
- 75 G. Fraenkel, A. Chow, W.R. Winchester, „Structure and dynamic behavior of solvated neopentyllithium monomers, dimers, and tetramers: proton, carbon-13 and lithium-6 NMR”, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 6190
- 76 M. Fontanille, G. Helary, M. Szwarc, „The effect of complexing agents on the rate of polymerization in systems involving dormant aggregated polymers and living nonaggregated polymers”, *Macromolecules*, 1988, 21, 1533

- 77 L.J. Fetters, „Anionic polymerization of isoprene at low concentrations of polyisoprenyllithium”, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, 1965, 69, 159
- 78 A.Z. Niu, J. Stellbrink, J. Allgaier, L. Willner, D. Richter, B. W. Koenig, „A new view of the anionic diene polymerization mechanism”, *Macromol. Symp.* 2004, 215, 1
- 79 M. Morton, J.R. Rupert, „Initiation of polymerization”, F.E. Bailey, Jr., Ed., ACS Symposium Series 212, American Chemical Society, Washington, D.C., 1983
- 80 S. Bywater, D. Worsfold, „Anionic polymerization of styrene effect of tetrahydrofuran”, *J. Can. J. Chem.* 1962, 40, 1564
- 81 S. Bywater, I.J. Alexander, „Influence of dioxane on the anionic polymerization of styrene in benzene”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1968, 6, 3407
- 82 D.J. Worsfold, S. Bywater, „Anionic polymerization of styrene: conductivity measurements”, *Can. J. Chem.*, 1960, 5234
- 83 M. Morton, L.J. Fetters, „*The Stereo Rubbers*”, Wiley, New York, 1977
- 84 M. Morton, R.D. Sanderson, R. Sakata, “Structure of the propagating chain end in the organolithium polymerization of dienes”, *J. Polym. Sci., Part C*, 1971, 9, 61
- 85 M. Morton, R.D. Sanderson, R. Sakata, „Nuclear magnetic resonance studies of the propagating chain end in the organolithium polymerization of dienes. I. Butadiene in hydrocarbon media”, *Macromolecules*, 1973, 6, 181
- 86 A.F. Halasa, D.N. Schulz, D.P. Tate, V. D. Mochel, „Organolithium catalysis of olefin and diene polymerization”, *Adv. Organomet. Chem.* 1980, 18, 55
- 87 M. Morton, „Anionic Polymerization: Principles and Practice”, Academic Press, Londyn, 1983
- 88 F.C. Foster, J. L. Binder, „Lithium and Other Alkali Metal Polymerization Catalysts”, *Adv. Chem. Ser.* 1957, 17, 7
- 89 H. Morita, A.V. Tobolsky, „Isoprene Polymerization by Organometallic Compounds” *J. Am. Chem. Soc.* 1957, 79, 5853
- 90 S.I. Beilin, B.A. Dolgoplosk, E.I. Tinyakova, „Cis-trans isomerization of active centres and the role of associates in stereoregulation in anionic-coordination polymerization of dienes”, *Eur. Polym. J.* 1975, 11, 5-6, 409
- 91 R.T. McDonald, S. Bywater, P. Black, „Cis-Trans isomerization of alkyl-substituted allylic ion pairs. 2. Isomerization of oligobutadienyllithium and oligobutadienylsodium and of n-butylallylpotassium and its relation to anionic butadiene polymerization in tetrahydrofuran”, *Macromolecules*, 1987, 20, 6, 1196
- 92 S. Bywater, D. J. Worsfold, „Charge distribution in substituted allyl-alkali metal compounds by ^{13}C NMR”, *J. Organometal. Chem.* 1978, 159, 229

- ⁹³ S. Bywater, Y. Firat, P.E. Black. „Microstructures of polybutadienes prepared by anionic polymerization in polar solvents. Ion-pair and solvent effects”, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1984, 22, 669
- ⁹⁴ R. Salle, Q. T. Pham, „Polymérisation anionique des diènes. VI. Microstructure des polybutadiène et polyisoprène par résonance magnétique protonique à 250 MHz et mécanismes de propagation”, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1977, 15, 1799
- ⁹⁵ S. Bywater, *Anionic polymerization kinetics, mechanism, synthesis*, J.E. McGrath, Ed. ACS Symposium Series 166, American Chemical Society, Washington, D.C., 1981
- ⁹⁶ P. Margl, Core R&D, The Dow chemical Company, „Mechanisms for anionic butadiene polymerization with alkyl lithium species”, *Can. J. Chem.* 2009, 87, 891
- ⁹⁷ K.K. Kalninsk, A.F. Podolski, „Quantum-chemical calculations of the structure of the triplet reaction complexes in anionic polymerization of butadiene”, *Journal of Structural Chemistry*, 2001, 42, 6, 894
- ⁹⁸ C. Zune, R. Jerome, „Anionic polymerization of methacrylic monomers: characterization of the propagating species”, *Prog. Polym. Sci.* 1999, 24, 5, 631
- ⁹⁹ S.K. Varshney, R. Jerome, P. Bayard, C. Jacobs, R. Fayt, P. Teyssie, „Anionic polymerization of (meth)acrylic monomers. 7. Macrocyclic crown ethers as promoters of the living polymerization of methyl methacrylate using monofunctional initiators”, *Macromolecules* 1992, 25, 4457
- ¹⁰⁰ J.S. Wang, R. Jerome, R. Warin, H. Zhang, P. Teyssie, „Anionic polymerization of acrylic monomers. 14. carbon-13 and lithium-7 NMR characterization of the complexation of methyl alpha.-lithioisobutyrate with various lithium cation-binding ligands in tetrahydrofuran”, *Macromolecules* 1994, 27, 3376
- ¹⁰¹ D.G.H. Ballard, R.J. Bowles, D.M. Haddleton, S.N. Richards, R. Sellens, D.L. Twose, „Controlled polymerization of methyl methacrylate using lithium aluminum alkyls”, *Macromolecules*, 1992, 25, 5907
- ¹⁰² L. Lochmann, J. Trekoval, „Metallo esters. VII. Stabilizing effect of sodium tert-butoxide on the growth center in the anionic polymerization of methacrylic esters”, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1979, 17, 1727
- ¹⁰³ L. Dvoranek, P. Vlcek. „Anionic polymerization of acrylates. VII: Polymerization of butyl acrylate initiated by the lithium ester enolate/lithium tert-butoxide complex”, *Polym. Bull.* 1993, 31, 393
- ¹⁰⁴ K. Hatada, K. Ute, K. Tanaka, Y. Okamoto, T. Kityama, „Living and highly isotactic polymerization of methyl methacrylate by *t*-C₄H₉MgBr in toluene”, *Polym. Bull.* 1986, 18, 1037
- ¹⁰⁵ J. Marchal, Y. Gnanou, M. Fontanille, „Control of anionic polymerization of methylmethacrylate via lithium aminoalkoxides”, *Polym. Prepr.* 1997, 38, 473

- ¹⁰⁶ P. Bayard, R. Jérôme, P. Teyssié, S.K. Varsnhey, J.S. Wang, „A new family of “ligated” anionic initiators for the “living” polymerization of (meth)acrylic esters”, *Polym. Bull.* 1994, 32, 381
- ¹⁰⁷ A.V. Yakimansky, „Mechanism of living polymerization of vinyl monomers”, *Polym. Sci. Ser. C*, 2005, 47, 1,
- ¹⁰⁸ Q. Wang, M. Liao, Y. Wang, C. Zhang, „Effects of 1,2-butadiene on the anionic copolymerization of styrene and 1,3-butadiene in the presence of polar additives”, *Poly. Int.* 2007, 56, 8, 1021
- ¹⁰⁹ D. Hesterwerth, D. Beckelmann, F. Bandermann, „Classification of polar additives with respect to their influence on the microstructure in anionic polymerization of butadiene with butyllithium by transition energy measurements”, *Polym. Sci.* 1999, 73, 1521
- ¹¹⁰ S. Bywater, D.J. Worsfold, P.E. Black, „Alkyl lithium-initiated polymerization of butadiene in presence of a bi-1, 3-dioxane derivative”, *Die Makromol. Chem.*, 1989, 15, 31
- ¹¹¹ S. Bywater, P. Lachance, P.E. Black, „Lithium alkyl initiated polymerization of butadiene in the presence of cis-N,N,N',N'-tetramethyl-1,2-diaminocyclopentane”, *Eur. Polymer J.* 1989, 25, 801
- ¹¹² J.E. Hall, „Oxolanyl cyclic acetals as anionic polymerization modifiers”, Pat. CA. 2,065,103 (1992)
- ¹¹³ R.N. Young, R.P. Quirk, L.J. Fetters, „Anionic polymerizations of non-polar monomers involving lithium”, *Adv. Polym. Sci.* 1984, 56, 1
- ¹¹⁴ H.L. Hsieh, I.W. Wang, „Effects of dibutylmagnesium on alkyl lithium-initiated polymerizations”, *Macromolecules*, 1986, 19, 299
- ¹¹⁵ W.L. Hsu, A.F. Halasa, B.A. Matrana, „Alkyl tetrahydrofurfuryl ethers as anionic polymerization modifier in the synthesis of rubbery polymer”, Pat. US. 5,336,739 (1994)
- ¹¹⁶ W.L. Hsu, A.F. Halasa, B.A. Matrana, „Anionic polymerization of conjugated dienes modified with alkyl tetrahydrofurfuryl ethers”, Pat. US. 5,231,153 (1993)
- ¹¹⁷ W.L. Hsu, A.F. Halasa, T.T. Wetli, „Novel ether modifiers for anionic polymerization of isoprene”, *Rubber Chem. Technol.* 1998, 1, 71, 62
- ¹¹⁸ D.J. Zanzig, P.H. Sandstrom, J.K. Hubbell, W. Hsu, A.F. Halasa, J.J.A. Verthe, „Process for synthesizing styrene-isoprene rubber”, Pat. US. 5,470,929 (1995)
- ¹¹⁹ S. Alev, F. Schud, B. Kaempf, „Use of dicyclohexyl-18-crown-6 in anionic polymerization. I. Solutions of alkali metals in benzene and in tetrahydrofuran”, *J. Polym. Sci. B*, 1975, 13, 397
- ¹²⁰ Y.C. Lin, R.C.C. Tsiang, „Using heavy ethers as structure modifiers in the synthesis of SBS block copolymers in cyclohexane”, *Polym. Sci.* 1997, 64, 2543

- ¹²¹ L. Jingjie, Y. Yuguo, "An investigation on kinetics and reactive species in anionic telomerization of butadiene initiated by *n*-butyllithium/*N,N,N',N'*-tetramethylethylene diamine" *Polym. Commun.* 1985, 4, 313
- ¹²² G.T. Viola, C. Trombini, L. Musiani, „Anionic copolymerization of conjugated dienes and vinyl arenes in the presence of alkyl ethers of tetrahydropyranol methanol”, Pat. US. 5,914,378 (1999)
- ¹²³ J.E. Hall, „Oligomeric oxolanyl alkanes as modifiers for polymerization of dienes using lithium-based initiators”, Pat. US. 4,429,091 (1984)
- ¹²⁴ M. Grun, T. Knauf, W. Braubach, „Modifiers for anionic polymerization”, Pat. CA. 2,361,080 (2002)
- ¹²⁵ D.F. Lohr, D.N. Schulz, „Molecular weight distribution and microstructure modifiers for elastomers”, Pat. US. 4,451,576 (1984)
- ¹²⁶ A.F. Halasa, „High-vinyl homopolymers and copolymers of butadiene”, Pat. US. 4,104,465 (1978)
- ¹²⁷ J.A. Schwindeman, E.J. Granger, R.P. Quirk, R.W. Hall, R.J. Letchford, „Amine anionic polymerization initiators, modifiers and functionalized polymers derived therefrom, Pat. US. 6,121,474 (2000)
- ¹²⁸ A.F. Halasa, „Polymerization with organo sodium catalyst dissolved in hexamethylphosphorotriamide”, Pat. US. 3,207,742 (1965)
- ¹²⁹ F.J. Welch, „Polymerization of styrene by *n*-butyllithium. II. Effect of lewis acids and bases”, *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 6000
- ¹³⁰ B.J. Wakefield, „*The chemistry of organolithium compounds*”, Pergamon, New York, 1974
- ¹³¹ R.P. Quirk, J. Ma, „Dilithium initiators based on 1,3-bis(1-phenylethenyl)benzene. Tetrahydrofuran and lithium *sec*-butoxide effects”, *J. Polym. Int.* 1991, 24, 197
- ¹³² H. Hsieh, „Effect of lithium alkoxide and hydroxide on polymerization initiated with alkyllithium”, *J. Polym. Sci. Part A1*, 1970, 8, 533
- ¹³³ T.C. Cheng, A.F. Halasa, „Anionic polymerization. III. Polymerization of butadiene with alkali metal alkoxide-modified alkali metal system”, *J. Polym. Sci. Part A1*, 1976, 14, 573
- ¹³⁴ J.P. Kennedy, E.G.M. Tornquist, „*Polymer chemistry of synthetic elastomers*”, Interscience, New York, 1969
- ¹³⁵ T.C. Cheng, A.F. Halasa, D.P. Tate, „Effect of alkoxides on chain termination and chain transfer of sodium-catalyzed polybutadiene”, *J. Polym. Sci. Part A1*, 1971, 9, 2493
- ¹³⁶ T.C. Cheng, A.F. Halasa, D.P. Tate, „Microstructure of polybutadiene catalyzed by alkali metal *tert*-butoxides and *n*-butylsodium”, *J. Polym. Sci. Part A1*, 1973, 11, 253,

- ¹³⁷ L. Lochmann, M. Janata, „50 years of superbases made from organolithium compounds and heavier alkali metal alkoxides”, *Cent. Eur. J. Chem.* 2014, 12, 5, 537
- ¹³⁸ C.F. Wofford, „Preparation of conjugated diene polymers”, Pat. US. 3,294,768 (1963)
- ¹³⁹ L. Lochmann, J. Pospíšil, D. Lím, „On the interaction of organolithium compounds with sodium and potassium alkoxides. A new method for the synthesis of organosodium and organopotassium compounds”, *Tetrahedron Lett.* 1966, 257
- ¹⁴⁰ L. Lochmann, „Reaction of Organolithium Compounds with Alkali Metal Alkoxides – A Route to Superbases”, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000, 6, 1115
- ¹⁴¹ S. Carlotti, S. Měnore, A. Barabanova, P. Desbois, A. Deffieux, „Retarded Anionic Polymerization: Copolymerization of Butadiene and Styrene in the Presence of Alkylolithium and *n,s*-Dibutylmagnesium or Triisobutylaluminium Derivatives”, *Macromol. Chem. Phys.* 2004, 205, 656
- ¹⁴² R.A. Livigni, I.G. Hargis, H.J. Fabris, J.A. Wilson, „Functional group terminated polymers having high 1, 4-diene microstructure”, *J. Appl. Polym. Sci. Symp.* 1989, 44, 11
- ¹⁴³ S.L. Aggarwal, I.G. Hargis, R.A. Livigni, H.J. Fabris, L.F. Marker, „*Advances in Elastomers and Rubber Elasticity*”, (ed. J. Lal, J.E. Mark), Plenum, Nowy York, 1986
- ¹⁴⁴ W.L. Hsu, A.F. Halasa, „Process for synthesizing high trans polymers”, Pat. US. 5,100,965 (1992)
- ¹⁴⁵ I. Hargis, R. Livigni, „Preparation of solution polymers using a barium di-tert alkoxide and a di-butyl magnesium catalyst complex”, Pat. US. 3,846,385 (1974)
- ¹⁴⁶ D.B. Patterson, A.F. Halasa, „Anionic polymerization of 1,3-butadiene to highly crystalline high trans-1,4-poly(butadiene) with potassium catalysts generated from an alkylolithium and potassium tert-amylloxide”, *Macromolecules*, 1991, 24, 1583
- ¹⁴⁷ S. Carlotti, P. Desbois, V. Warzelhan, A. Deffieux, „Retarded anionic polymerization (RAP) of styrene and dienes”, *Polymer*, 2009, 50, 3057
- ¹⁴⁸ A. Deffieux, L. Shcheglova, A. Barabanova, J.M. Marechal, S. Carlotti, „Aluminate and magnesiate complexes as propagating species in the anionic polymerization of styrene and dienes”, *Macromolecular Symp.* 2004, 215, 17
- ¹⁴⁹ W.L. Hsu, B.A. Matrana, A.F. Halasa, M.B. Rodgers, J.L. Gabor, „Isoprene-butadiene rubber”, Pat. US. 6,566,478 (1993)
- ¹⁵⁰ A.F. Halasa, C. Jasiunas, B. Hsu, S. Henning, K.S. Seo, „Synthesis of random or tapered solution styrene-butadiene copolymers in the presence of sodium dodecylbenzene sulfonate as a polar modifier”, *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, 127, 2116
- ¹⁵¹ A.F. Halasa, W.L.Hsu, D.J. Zanzig, P.H. Sandstrom, S.K. Henning, D. Lucas, „Initiative system”, Pat. US. 5,620,939 (1997)

- 152 B. Lehonc, Y. Shenckang, „The microstructure of butadiene and styrene copolymers synthesized with *n*-BuLi/THF/*t*-AmOK”, *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, 44, 1507
- 153 X. Yang, Y. Wang, J. Jia, „Studies on chain transfer reaction in butadiene polymerization initiated with *n*-butyl lithium and novel promoter potassium *para*-methylphenoxide”, *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 95, 1215
- 154 Y. Xiao, W. Yu-mng, Y. G. Yu-fei, Y. G. Yi-hui, G.U. Ming-chu, *Acta Sci. Nat. Univ. Sunyatseni*, 2003, 42, 6, 104
- 155 N. Makhyanov, I.G. Akhmetov, R.T. Burganov, „Molecular structure of polybutadienes synthesized with a lithium-containing initiation system”, *J. Polym. Sci. Ser. A*, 2010, 52, 6, 591
- 156 Pat. RF. 2,339,651, Byull. Izobret., No. 33, (2008)
- 157 I.G. Akhmetov, R.T. Burganov, „Polymerization of butadiene under the action of lithium containing initiating system”, *Russ. J. App. Chem.* 2012, 85, 6, 988
- 158 J. Marchal, M. Fontanlle, Y. Gnanou, „New σ - μ ligands for the anionic polymerization of methacrylates in apolar medium”, *Macromol. Symp.* 1998, 132, 249
- 159 J. Gromada, J. Spanswick, K. Matyjaszewski, „Synthesis and ATRP activity of new TREN-based ligands”, *Macromol. Chem. Phys.* 2004, 205, 5, 551
- 160 M. Becker, F. W. Heinemann, S. Schindler, „Reversible binding of dioxygen by a copper(I) complex with tris(2-dimethylaminoethyl)amine (Me₆TREN) as a ligand”, *Chem. Eur. J.* 1999, 5, 11, 3124
- 161 J.M. Mallan, R.L. Bebb, „Metalations by organolithium compounds”, *Chem. Rev.* 1969, 69, 5, 693
- 162 W. Gerbert, J. Hinz, H. Sinn, „Umlagerungen bei der durch lithiumbutyl initiierten polyreaktion der diene isopren und butadien”, *Die Makromol. Chem.* 1971, 144, 97
- 163 D. Wosfold, S. Bywater, „Lithium alkyl initiated polymerization of isoprene. effect of *cis/trans* isomerization of organolithium compounds on polymer microstructure”, *Macromolecules*, 1978, 11, 582
- 164 T. Górecki, „Podstawy statystyki z przykładami w R”, Wydawnictwo BTC, Legionowo, 2011
- 165 S. Bywater, „Carbanionic polymerization: polymer configuration and the stereoregulation process”, *Comprehensive Polymer Science* (ed. G. Allen, J.C. Bevington), Pergamon Press, Oxford, 1989
- 166 C. Jue, H. Bingyoung, Y. Hua, H. Chenfeng, J. Guantai, „The kinetic study on the anionic polymerization of isoprene”, *Chinese J. Chem. Eng.* 1999, 7, 2, 154

- ¹⁶⁷ V.M. Sergutin, V.N. Zgonnik, „IR-spectroscopic evidence of monomer complexation in some systems oligodienyllithium-electron donor”, *Makromol. Chem.*, 1978, 179, 2997
- ¹⁶⁸ M. Lanzi, L. Paganin, F.P. Di-Nicola, C. Trombini, „Effects of polar additives on the anionic polymerization of 1,3-butadiene and styrene”, *J. Polym. Res.* 2015, 22, 208
- ¹⁶⁹ I. Kminek, M. Kaspar, J. Trekoval, „A calorimetric study of the interaction between n-butyllithium and some electron donors”, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1981, 46, 1124
- ¹⁷⁰ S.V. Lebedev, G.G. Koblyanskii, M.A. Khokhlovkin, N.I. Kulbina, M.M. Gol'dman, Trudy Gosudarst. Opyt. Zavoda Sintet. Kauchuka Litera B. IV. Synthetic Rubber 1935, 46, Chem. Abstracts 1937, 31, 6958
- ¹⁷¹ D.E. Roberts, „Heats of Polymerization. A Summary of Published Values and Their Relation to Structure”, U.S. Department of Commerce National Bureau of Standards, Research Paper RP2073, 44, 1950
- ¹⁷² S. Roy, „Calculation of heat of polymerisation: group-contribution method”, *Polym. Bull.*, 1999, 42, 229
- ¹⁷³ P.J. Corish, *Plast. Rubber Mater. Appl.* 1980, 5, 3, 109
- ¹⁷⁴ G.M. Bartenev, S.V. Baglyuk, V.V. Tulinova, „Microstructure of the polymer chains and relaxational properties of the polybutadienes”, *Polymer science USSR*, 1990, 32, 7, 1364
- ¹⁷⁵ C.M. Roland, K.L. Ngai, „Segmental relaxation and molecular structure in polybutadienes and polyisoprene”, *Macromolecules*, 1991, 24, 5315
- ¹⁷⁶ R. Zorn, B.M. Gregory, L. Willner, D. Richter, „Rheological investigation of polybutadienes having different microstructures over a large temperature range”, *Macromolecules* 1995, 28, 8552
- ¹⁷⁷ N. Makhyanov, E.V. Temnikova, *Kauch. Rezina*, 2009, 6, 7
- ¹⁷⁸ R.H. Colby, L. Fetters, W.W. Graessley, „The melt viscosity-molecular weight relationship for linear polymers”, *Macromolecules*, 1987, 20, 2226
- ¹⁷⁹ W.M. Groenewoud, „*Characterisation of polymers by thermal analysis*”, Elsevier, Amsterdam, 2001
- ¹⁸⁰ N. Makhyanov, E.V. Temnikova, „Glass transition temperature and microstructure of polybutadienes”, *J. Polym. Sci. Ser. A*, 2010, 52, 12, 1292
- ¹⁸¹ R. Sikora, „*Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje, właściwości i struktura*”, Politechnika Lubelska, Lublin, 1991
- ¹⁸² D. Żuchowska, „*Polimery konstrukcyjne*”, WNT, Warszawa 1995
- ¹⁸³ J.E.K. Schawe, „*Collected Applications Thermal Analysis, ELASTOMERS Volume 1*”, METTLER-TOLEDO Collected Applications, Schwerzenbach, 2002

- ¹⁸⁴ ASTM International, „*Basic Rubber Testing: Selecting Methods for a Rubber Test Program*”, J.S. Dick ed., Bridgeport, Nowy Jork, 2003