

Zamknięcie przewodu doktorskiego

Temat pracy:

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

Autor: mgr inż. Radosław Kozak

Opiekun: dr hab. inż. Prof. US Marek Matlengiewicz

Streszczenie:

Kauczukami syntetycznymi określamy polimery wykazujące właściwości lepkosprężyste. Możemy do nich zaliczyć między innymi polibutadien, poliizopren oraz kopolimery butadienu lub izoprenu ze styrenem. Wytwarza się z nich na ogromną skalę mieszanki oraz wyroby gumowe, które oferują szeroką gamę specyficznych właściwości fizycznych i chemicznych. Właściwości makroskopowe polimeru, w tym kauczuku, bardzo silnie zależą od wzajemnego ułożenia jednostek izomerycznych i 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: głowa-ogon, głowa-głowa) i geometryczna (izomeria *cis*, *trans*), a w przypadku kopolimerów dochodzi także skład i rozmieszczenie komonomerów wzdłuż łańcucha.

W ramach prowadzonej pracy, w ujednoczonych warunkach preparatywnych, przeprowadzono szereg anionowych polimeryzacji butadienu w obecności tzw. modyfikatorów polarnych, co pozwoliło na usystematyzowanie wiedzy w zakresie wpływu budowy chemicznej i stężenia modyfikatorów polarnych z grupy zasad i kwasów Lewisa, tworzących z aktywnym centrum polimeryzacji kompleksy typu σ , μ , $\sigma+\mu$ oraz $\sigma-\mu$, na kinetykę i mikrostrukturę łańcucha polibutadienowego powstającego w tym procesie. Zawartość oraz rozkład sekwencji jednostek izomerycznych butadienu określono za pomocą spektroskopii w podczerwieni (ATR-FT-IR) oraz magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H i ^{13}C NMR. Powiązано także entalpię interakcji modyfikatorów polarnych z n-butylolem ($\Delta H_{\text{MOD/BuLi}}$) i entalpię polimeryzacji butadienu (ΔH_{BD}) w obecności zmiennych stężeń modyfikatorów polarnych z mechanistycznym aspektem polimeryzacji anionowej 1,3-butadienu odpowiadającym za zawartość oraz rozkład sekwencji jednostek izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym.

Jednoznacznie wykazano, że zawartość oraz rozkład sekwencji jednostek izomerycznych butadienu w łańcuchu polimerowym bardzo silnie zależy zarówno od budowy chemicznej i stężenia modyfikatora polarnego oraz od rodzaju kompleksu jaki tworzy on z centrum aktywnym polimeryzacji. Ustalono także, że modyfikatory polarne tworzące ten sam typ kompleksu wykazują zbliżoną tendencję wpływania na mikrostrukturę polibutadienu, niemniej jednak wszystkie prowadzą do produktów o unikatowych kompozycjach jednostek izomerycznych. Pomiar entalpii interakcji między modyfikatorem polarnym a n-butylolem umożliwiły zaobserwowanie relacji między $\Delta H_{\text{MOD/BuLi}}$ a zawartością struktur 1,2 oraz entalpią polimeryzacji butadienu, zaś pomiary kinetyki reakcji pozwoliły na powiązanie stałej szybkości reakcji z zawartością struktur *cis* oraz *trans*-1,4. Przedstawiono także istotny wpływ budowy łańcucha polibutadienu na jego właściwości lepkosprężyste.

Przeprowadzone badania pokazują jednoznaczny wpływ poszczególnych parametrów anionowej polimeryzacji na możliwości sterowania strukturą i właściwościami polibutadienu a także procesem polimeryzacji, co pozwala na projektowanie kauczuków o z góry założonych właściwościach. Wyniki badań opublikowano w specjalistycznych czasopismach polimerowych o zasięgu międzynarodowym.