

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

ROZPRAWA DOKTORSKA

Piotr Babula

**Badanie tworzenia preinicjatorów pochodnych styrenowych
w polimeryzacji anionowej kopolimerów butadienienowo-
styrenowych**

**Promotor: Prof. dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak
Opiekun pomocniczy: Dr inż. Radosław Kozak**

Katowice 2025

Praca zrealizowana w ramach programu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa
Wyższego „Doktorat wdrożeniowy” w porozumieniu z Uniwersytetem
Śląskim w Katowicach oraz firmą Synthos S.A.



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH

synthos

Pragnę serdecznie podziękować Pani Profesor Ewie Schab-Balcerzak za nieocenione wsparcie, inspirację oraz przewodnictwo w trakcie realizacji niniejszej pracy doktorskiej.

Wyrazy wdzięczności kieruję również do Doktora Radosława Kozaka, mojego opiekuna pomocniczego, za cenne wskazówki, konstruktywną krytykę oraz nieustające wsparcie na każdym etapie badań.

Szczególne podziękowania składam zespołom Laboratorium Badań i Rozwoju firmy Synthos S.A.:

- Zespołowi SSBR – za pomoc w syntezie pre-inicjatorów i prowadzeniu polimeryzacji,*
- Zespołowi Aplikacji SSBR – za wykonanie wulkanizatów i ich przebadanie,*
- Zespołowi Analityki – za przeprowadzenie analiz oraz wsparcie w opracowaniu metody umożliwiającej badanie efektywności α -funkcjonalizacji.*
- Zespołowi Produkcji SSBR – za wsparcie operacyjne, otwartość na współpracę oraz pomoc w realizacji działań niezbędnych do wdrożenia rozwiązań badawczych.*

Bez tej współpracy, wiedzy eksperckiej i pomocy technicznej realizacja projektu nie byłaby możliwa.

Na koniec, z głębi serca dziękuję moim najbliższym – za cierpliwość, wyrozumiałość i nieustające wsparcie.

Spis treści

WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ	8
1. WPROWADZENIE.....	12
2. CEL i ZAKRES PRACY	14
3. CZĘŚĆ LITERATUROWA	17
3.1. Kauczuk.....	17
3.2. Polimeryzacja anionowa	18
3.2.1. Mechanizm polimeryzacji anionowej	19
3.2.2. Kinetyka polimeryzacji anionowej.....	21
3.3. Modyfikatory polarne w polimeryzacji anionowej dienów sprzężonych i styrenu.....	24
3.3.1. Typy modyfikatorów polarnych	24
3.3.2. Wpływ modyfikatorów zasadowych na polimeryzację anionową.....	25
3.3.3. Wpływ modyfikatorów kwasowych na polimeryzację anionową.....	27
3.3.4. Wpływ układów mieszanych modyfikatorów kwasowo-zasadowych (kompleksy σ - π i σ + π) na polimeryzację anionową.....	28
3.4. Funkcjonalizacja łańcucha polimerowego kauczuków butadienowo-styrenowych	29
3.4.1. Typy funkcjonalizacji łańcucha w polimeryzacji anionowej	29
3.5. Modyfikacja topologii kopolimerów butadienowo-styrenowych	33
3.6. Pochodne styrenu w α -funkcjonalizacji kauczuków butadienowo-styrenowych	34
4. CZĘŚĆ BADAWCZA.....	35
Skala laboratoryjna.....	36
4.1. Wybór pochodnej styrenu do tworzenia pre-inicjatorów	36
4.2. Wydajność α -funkcjonalizacji z wykorzystaniem pre-inicjatora z pochodnej f-St-4	38

4.3. Dobór warunków syntezy pre-inicjatorów w procesie prowadzonym okresowo	40
4.3.1. Określenie czasu reakcji potrzebnego do utworzenia pre-inicjatora w obecności modyfikatorów polarnych	40
4.3.2. Określenie znaczenia stopnia agregacji inicjatora w tworzeniu pre-inicjatorów z fSt-4	42
4.3.3. Wpływ temperatury reakcji na tworzenie preinicjatorów z fSt-4	46
4.3.4. Wpływ kolejności dodawania składników do mieszaniny reakcyjnej w syntezie pre-inicjatorów fSt-4	51
4.3.5. Wpływ modyfikatorów z grupy zasad Lewisa (kompleksy σ) na tworzenie preinicjatorów z fSt-4	53
4.4. Synteza kopolimerów butadienowo-styrenowych SBR w procesie okresowym z wykorzystaniem pre-inicjatorów fSt-4	62
4.4.1. Badania właściwości fizykochemicznych otrzymanych polimerów	63
4.4.2. Badanie właściwości lepko-sprężystych otrzymanych polimerów i mieszanek gumowych	67
4.4.3. Badanie właściwości mechanicznych otrzymanych wulkanizatów	68
4.4.4. Badanie właściwości lepkosprężystych otrzymanych wulkanizatów	69
4.4.5. Wpływ umiejscowienia cząsteczki związku funkcyjnego w łańcuchu polimerowym na właściwości mieszanek gumowych	70
4.5. Dobór warunków syntezy inicjatorów w polimeryzacji procesie ciągłym	76
4.5.1. Otrzymywanie preincjatorów w procesie ciągłym z dodatkiem 1.3-butadienu	76
4.5.2. Wpływ kolejności dodawania reagentów na tworzenie pre-inicjatora fSt-4 w procesie ciągłym	79
4.5.3. Wpływ temperatury reakcji i użytego modyfikatora polarnego na tworzenie preinicjatorów z fSt-4 dla kauczków o niskiej temperaturze zeszklenia .	88

4.5.4. Wpływ temperatury reakcji i użytego modyfikatora polarnego na tworzenie preinicjatorów z fSt-4 dla kauczuków o wysokiej temperaturze zeszklenia	92
4.6. Porównanie kauczuków otrzymanych z wykorzystaniem pre-inicjatora fSt-4 w skali laboratoryjnej i produkcyjnej.....	96
5. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	103
5.1. Spis użytych odczynników.....	103
5.2. Proces okresowy w skali laboratoryjnej.....	104
5.2.1. Synteza pre-inicjatorów z wykorzystaniem reaktorów okresowych.....	104
5.2.2. Polimeryzacja anionowa z użyciem pre-inicjatora w procesie okresowym	104
5.3. Proces ciągły w skali laboratoryjnej.....	106
5.3.1. Synteza pre-inicjatorów z wykorzystaniem układu reakcyjnego in-situ w procesie ciągłym.....	106
5.3.2. Polimeryzacja anionowa z użyciem pre-inicjatora w procesie ciągłym	107
5.3.3. Polimeryzacja anionowa z użyciem pre-inicjatora w procesie ciągłym	107
5.4. Proces ciągły w skali produkcyjnej	109
5.5. Oznaczenie mas molowych preinicjatorów- HPLC-GPC	110
5.6. Oznaczanie mas molowych otrzymanych kopolimerów butadienowo-styrenowych – GPC.....	111
5.7. Oznaczanie mikrostruktury kopolimerów metodą spektroskopii ATR-FT-IR i ^1H NMR	111
5.8. Wyznaczenie temperatury zeszklenia zsyntezowanych kopolimerów.....	112
5.9. Badanie lepkości i właściwości lepkosprężystych syntezowanych kopolimerów	112
5.10. Przygotowanie mieszanek gumowych	114
5.11. Wulkanizacja mieszanek gumowych	115
5.12. Badanie właściwości mechanicznych	116
5.13. Testy ścieralności	116

5.14. Analiza właściwości lepkosprężystych przygotowanych wulkanizatów za pomocą dynamicznej analizy mechanicznej – DMA	117
6. PODSUMOWANIE i WNIOSKI	118
7. SPIS RYSUNKÓW	121
8. SPIS TABEL.....	125
BIBLIOGRAFIA	126

WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

6-PPD	<i>N</i> -(1,3-dimethylbutyl)- <i>N'</i> -phenylo-1,4-benzenodiamina
α°	Stopień agregacji inicjatora
^1H NMR	spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) izotopu wodoru ^1H
ATR-FT-IR	spektroskopia w podczerwieni (IR) z zastosowaniem wielokrotnego całkowitego odbicia wewnętrznego (ATR) i wykorzystaniem transformacji Fouriera (FT)
1.3-BD	1.3-butadien
n-BuLi	liniowy izomer n-butyloplitu
s-BuLi	rozgałęziony izomer sec-butyloplitu posiadający drugorzędowy atom węgla
t-BuLi	rozgałęziony izomer tert-butyloplitu posiadający trzeciorzędowy atom węgla
t-BuOK	tert-butanolan potasu
DCDMS	dichlorodimetylosilan
DPG	1.3-difenyloguanidyna
DSC	różnicowa kalorymetria skaningowa
f-St	pochodna styrenu posiadająca grupę funkcyjną
f-St_1	4-(4-winylobenzylo)morfolina
f-St_2	(4-winylobenzylo)pirolidyna
f-St_3	(4-tert-butoksy)styren
f-St_4	<i>N</i> -(dimetylo(winylobenzylo)sililo)- <i>N,N</i> -bis(trimetylosililo)amina
GPC-MALLS	chromatografia żelowa (Gel Permeation Chromatography) z detektorem wielokątowego rozpraszania światła (MALLS – Multi Angle Laser Light Scattering)
HPLC-GPC-MALLS	chromatografia żelowa (Gel Permeation Chromatography) z detektorem wielokątowego rozpraszania światła (MALLS – Multi Angle Laser Light Scattering) połączona z zestawem kolumn zdolnych do rozdzielania mas molowych otrzymywanych pre-inicjatorów

I^*	ilość moli inicjatora
$[I^*]$	stężenie molowe inicjatora
I^* equiv.	równoważnik molowy substancji względem inicjatora
k_i	stała szybkości inicjacji
k_p	stała szybkości propagacji
k_t	stała szybkości terminacji
$[M]$	Stężenie procentowe monomerów
MOD	modyfikator polarny w polimeryzacji anionowej
M_n	średnia liczbowa masa molowa
M_w	średnia wagowa masa molowa
M_p	masa molowa w środku piku
DI	dyspersyjność polimeru
Pre-in	pre-inicjator styrenu z grupą funkcyjną
PRX	mieszanin rozpuszczalnika z monomerami tzw. „pre-mix”
RPA	analizator właściwości reologicznych kauczuku (ang. Rubber Process Analyzer)
Ref.	próbka referencyjna
SBR	kauczuk butadienowo-styrenowy
$SiCl_4$,	tetrachlorek krzemu
$SiMe_2Cl_2$,	dichlorodimetylo silan
SMT	mentolan sodu
$SnCl_4$	tetrachlorek cyny
TBBS	N-tert-butylobenzenosulfenamid
T_g	temperatura zeszklenia
TMS	tetrametylosilan
TMOS	tetrametoksylsilan

Tabela 1. Budowa chemiczna badanych pochodnych styrenu

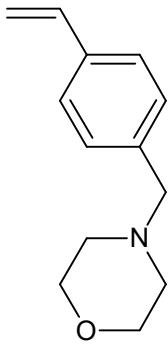
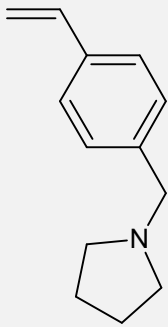
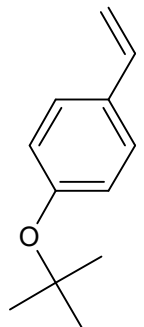
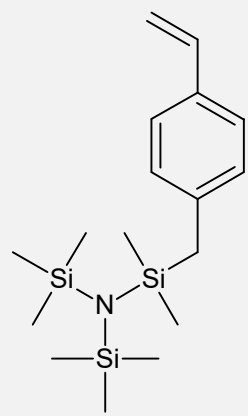
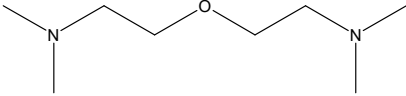
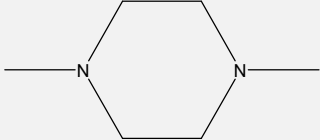
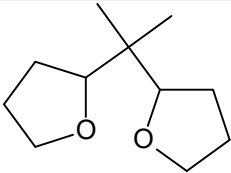
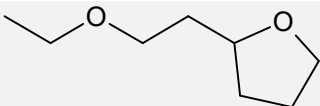
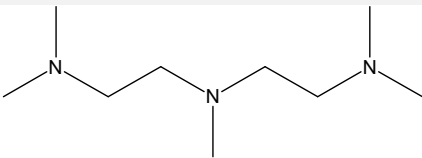
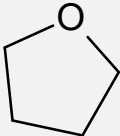
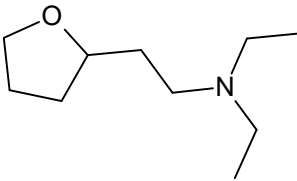
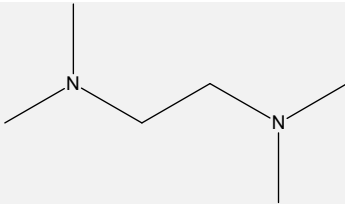
<i>fSt-1</i>		<i>4-(4-winylobenzylo)morfolina</i>
<i>fSt-2</i>		<i>(4-winylobenzylo)pirolidyna</i>
<i>fSt-3</i>		<i>(4-tert-butoksy)styren</i>
<i>fSt-4</i>		N-(dimetylo(winylobenzylo)sililo)- N,N-bis(trimetylosililo)amina

Tabela 2. Wykaz skrótów oraz budowa chemiczna stosowanych modyfikatorów polarnych

DMEAEE		eter bis[2-(N,N-dimetyloamino)etylu]
DMPiP		1,4-dimetylopiperazyna
DTHFP		2,2-di(tetrahydrofurylo)propan
ETE		2-(etoksyetylo)tetrahydrofuran
PMDETA		N,N,N',N'',N'''- Pentametylodietylenotriamina
THF		tetrahydrofuran
THF-DEA		tetrahydrofurfurylo-N,N- dietyloamina
TMEDA		N,N,N',N'-tetrametyloetyleno diamina

1. WPROWADZENIE

Kauczuki syntetyczne są otrzymywane na skalę przemysłową od początku XX wieku i stanowią obecnie podstawowy surowiec dla wielu zastosowań w przemyśle gumowym, w tym w produkcji opon, uszczeltek, przewodów technicznych czy materiałów amortyzujących. Najważniejsze metody ich syntezy to polimeryzacja rodnikowa, koordynacyjna oraz anionowa. Każda z nich pozwala na uzyskanie elastomerów o odmiennych właściwościach i strukturze łańcucha. Polimeryzacja rodnikowa, szczególnie w emulsji, jest szeroko stosowana ze względu na prostotę i niskie koszty operacyjne, natomiast polireakcje koordynacyjne i anionowe umożliwiają precyzyjne sterowanie mikrostrukturą polimeru, jego masą molową i rozmieszczeniem jednostek monomerycznych, co jest szczególnie istotne w przypadku wysokiej klasy kauczków o zoptymalizowanych właściwościach dynamicznych i przetwórczych.

Polimeryzacja anionowa stanowi jedno z kluczowych narzędzi syntezy kauczków syntetycznych przeznaczonych do zastosowań o wysokich wymaganiach użytkowych, w szczególności w przemyśle oponiarskim. Jej znaczenie w tej dziedzinie wynika przede wszystkim z możliwości precyzyjnego kontrolowania mikrostruktury, masy molowej oraz funkcjonalizacji łańcuchów polimerowych, co przekłada się bezpośrednio na właściwości końcowe materiałów elastomerowych, takie jak opory toczenia, przyczepność oraz odporność na ścieranie. Od czasu wprowadzenia koncepcji "polimeryzacji żyjącej" przez Szwarcza w 1956 roku, metoda ta przeszła znaczącą ewolucję, umożliwiając projektowanie polimerów z coraz bardziej złożoną architekturą, takich jak kopolimery blokowe, rozgałęzione, o strukturze szczepionej czy gwiazdziej. Dla monomerów takich jak styren i 1,3-butadien, czyli głównych komponentów kauczuku styrenowo-butadienowego (SBR), polimeryzacja anionowa okazała się szczególnie skuteczna, umożliwiając nie tylko dokładne kontrolowanie zawartości jednostek styrenu, ale także udziału izomerycznych struktur winylowych butadienu. Co więcej, proces ten umożliwia również syntezę polimerów o niskim rozrzucie mas molowych i ściśle określonej topologii łańcucha.

W kontekście nowoczesnych zastosowań elastomerów w ogumieniu, kluczowym wyzwaniem staje się kontrola oddziaływań między łańcuchem polimerowym, a powierzchnią wypełniacza, przede wszystkim krzemionki. W tym celu opracowuje się strategie funkcjonalizacji łańcuchów polimerowych poprzez wprowadzenie grup reaktywnych zdolnych do chemicznego lub fizycznego oddziaływania z powierzchnią

wypełniaczy tego kompozytu. W ostatnich latach szczególne zainteresowanie budzą metody umożliwiające wprowadzanie związków zawierających grupy funkcyjne w ściśle określonej pozycji w łańcuchu. Często pożądanym jest wprowadzenie związków zdolnych do oddziaływań z wypełniaczem w najbardziej odsłoniętych pozycjach jakimi są początek i koniec łańcucha odpowiednio: α -funkcjonalizacja i Ω -funkcjonalizacja.

Niniejsza praca koncentruje się na opracowaniu i optymalizacji efektywnej metody α -funkcjonalizacji kopolimerów butadienowo-styrenowych z wykorzystaniem pochodnych styrenu. W odróżnieniu od podejść polegających na statystycznym wbudowaniu tych jednostek w łańcuch, zaproponowano ich wykorzystanie w sposób kontrolowany, poprzez tworzenie tzw. pre-inicjatora bezpośrednio przed właściwą polimeryzacją. Wykorzystano do tego celu pochodną styrenu oraz odpowiednie dodatki z grupy zasad Lewisa mających za zadanie umożliwić jednorodną inicjację zastosowanego związku funkcyjnego. Pozwala to ograniczyć powstawanie niepożądanych oligomerów oraz zwiększyć selektywność reakcji prowadząc do większej wydajności α -funkcjonalizacji.

Celem pracy było nie tylko teoretyczne zrozumienie mechanizmów i możliwości sterowania procesami inicjacji, propagacji, ale i efektów samej funkcjonalizacji. Modyfikacje wprowadzone w polimeryzacji anionowej kauczuków SBR, miały na celu uzyskanie wymiernych efektów aplikacyjnych. Dążenia te ukierunkowane były na poprawę parametrów istotnych z perspektywy przemysłu oponiarskiego takich jak poprawa dyspersji krzemionki, obniżenie oporów toczenia, poprawę przyczepności czy zmniejszenie ścieralności. Szczególną uwagę poświęcono także implementacji opracowanych rozwiązań w skali przemysłowej w procesie ciągłym.

2. CEL I ZAKRES PRACY

Kauczuki styrenowo-butadienowe (SBR) to obecnie podstawowy surowiec dla wielu zastosowań w przemyśle gumowym, w tym w produkcji opon, uszczelek, przewodów technicznych czy materiałów amortyzujących. Polimeryzacja anionowa stanowi jedno z kluczowych narzędzi syntezy kauczuków SBR przeznaczonych do zastosowań o wysokich wymaganiach użytkowych, w szczególności w przemyśle oponiarskim. Umożliwia ona precyzyjne sterowanie mikrostrukturą polimeru, jego masą molową i rozmieszczeniem jednostek monomerycznych, co jest szczególnie istotne w przypadku wysokiej klasy kauczuków o zoptymalizowanych właściwościach dynamicznych i przetwórczych.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie metody efektywnej α -funkcjonalizacji łańcucha kopolimerów butadienowo-styrenowych otrzymywanych z użyciem polimeryzacji anionowej, z wykorzystaniem pochodnych styrenu jako związków funkcyjnych. Badania obejmowały analizę wpływu parametrów syntezy na wydajność funkcjonalizacji, a także ocenę znaczenia umiejscowienia grupy funkcyjnej w strukturze łańcucha na właściwości mechaniczno-dynamiczne kopolimerów, mieszanek gumowych a następnie wulkanizatów.

W pracy sformułowano i poddano weryfikacji następujące hipotezy badawcze:

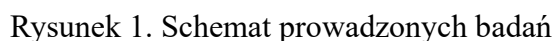
- precyzyjne umiejscowienie grupy funkcyjnej na początku łańcucha polimerowego poprawia właściwości otrzymywanych wulkanizatów,
- ograniczenie powstawania struktur oligomerycznych pochodnych styrenu można osiągnąć przez ograniczenie agregacji cząsteczek inicjatora metaloorganicznego w rozpuszczalniku niepolarnym - heksanie,
- zwiększenie wydajności α -funkcjonalizacji przez ograniczenie struktur oligomerycznych pochodnych styrenu zwiększa efektywność zastosowanych grup funkcyjnych. Przełoży się to na poprawę parametrów użytkowych mieszanek gumowych, istotnych z punktu widzenia przemysłu oponiarskiego.

Podstawowym założeniem było opracowanie uniwersalnej, łatwej w kontroli i skalowalnej procedury, możliwej do wdrożenia w warunkach przemysłowych – w oparciu o istniejącą linię produkcyjną ciągłej polimeryzacji S-SBR w firmie Synthos

S.A. w Oświęcimiu. Do badań wybrano pochodne styrenu zawierające grupy funkcyjne zdolne do oddziaływań z powierzchnią wypełniaczy nieorganicznych, takich jak krzemionka i sadza, co pozwalało na poprawę ich rozproszenia w matrycy polimerowej oraz modyfikację właściwości reologicznych i eksploatacyjnych uzyskanych wulkanizatów. Dotychczasowe doniesienia literaturowe nie dostarczają pełnej oceny wydajności α -funkcjonalizacji przy użyciu pochodnych styrenu. W większości przypadków badano jedynie możliwość ich wykorzystania jako inicjatorów, bez jednoznacznego określenia udziału łańcuchów faktycznie rozpoczynających się od jednostki funkcyjnej. W niniejszej pracy zdefiniowano i zastosowano ilościowe podejście do oznaczania wydajności α -funkcjonalizacji, rozumianej jako udział makrocząsteczek zawierających grupę funkcyjną na początku łańcucha. Z uwagi na konkurencyjność procesów inicjacji i propagacji w obecności pochodnych styrenu, istnieje ryzyko tworzenia niepożądanych oligomerów, a w konsekwencji niefunkcjonalizowanych łańcuchów. W związku z tym zaprojektowano i zastosowano metodologię badawczą umożliwiającą ocenę tworzenia pre-inicjatorów – pośrednich struktur powstających bezpośrednio przed właściwą inicjacją, których budowa ma wpływ na skuteczność funkcjonalizacji.

Zakres pracy obejmował:

- badanie wpływu stopnia agregacji inicjatora na powstawanie oligomerów pochodnych styrenu,
- określenie wpływu rodzaju oraz stężenia modyfikatora polarnego użytego w syntezie pre-inicjatora,
- opracowanie procedury syntezy pre-inicjatorów w procesie okresowym i ciągłym,
- syntezę kauczuków butadienowo-styrenowych z wykorzystaniem opracowanych pre-inicjatorów,
- przygotowanie mieszanek gumowych, a następnie wulkanizatów z syntezowanych kopolimerów SBR,
- określenie wpływu umiejscowienia grupy funkcyjnej na właściwości wulkanizatów,
- przeniesienie opracowanej metodologii do skali produkcyjnej.



16

3. CZĘŚĆ LITERATUROWA

3.1. Kauczuk

Kauczuk to ogólna nazwa materiałów o wyjątkowych właściwościach fizykochemicznych, które sprawiają, że jest niezastąpiony w wielu gałęziach przemysłu. Jego elastyczność, wytrzymałość na rozciąganie, wodoodporność oraz odporność na działanie chemikaliów uczyniły go materiałem kluczowym dla rozwoju technologii. Wyróżnia się kauczuk pochodzenia naturalnego pozyskiwany z roślin kauczukodajnych oraz wiele rodzajów kauczuku wytwarzanych na drodze syntezy chemicznej. Kauczuk naturalny to poliizopren z wiązaniami podwójnymi w konfiguracji cis.^[1] Syntetyczne materiały kauczukowe dzielą się na wiele typów w zależności od budowy chemicznej, z których najpopularniejsze stanowią polibutadieny (PB), kauczuki styrenowo-butadienowe (SBR), akrylonitrylo-butadienowe (NBR), etylenowo-propylenowe (EPDM), chloroprenowe (CR) czy butylowe (IIR). Każdy z nich ma swoje unikalne właściwości i zastosowania, a ich historia oraz rozwój technologiczny są ściśle związane z postępem w chemii polimerów. W XX wieku wzrastający popyt na kauczuk naturalny, szczególnie w przemyśle motoryzacyjnym, wywołał potrzebę poszukiwania alternatywnych źródeł tego surowca. Naturalne źródła kauczuku, skoncentrowane w krajach tropikalnych, okazały się niewystarczające do zaspokojenia globalnych potrzeb, co w efekcie doprowadziło do intensywnych badań nad możliwością produkcji kauczuku syntetycznego. W 1909 roku niemiecki chemik Fritz Hofmann, otrzymał pierwszy syntetyczny polimer o właściwościach zbliżonych do kauczuku naturalnego. Był to milowy krok w chemii polimerów, otwierający nowe możliwości rozwoju przemysłu chemicznego. Podczas II wojny światowej, kiedy dostęp do naturalnego kauczuku został ograniczony przez blokady morskie i konflikty zbrojne, produkcja kauczuku syntetycznego stała się priorytetem strategicznym. W tym okresie opracowano kilka kluczowych typów kauczuku syntetycznego, takich jak szeroko stosowany dziś kauczuk butadienowo-styrenowy, który stał się jednym z najważniejszych materiałów do produkcji opon. Po drugiej wojnie rozwój technologii produkcji kauczuku syntetycznego przyspieszył.^[2] W latach 50. i 60. XX wieku na rynek weszły kolejne generacje kauczuków syntetycznych, takie jak neopren, nitrylowy kauczuk butadienowy (NBR) oraz kauczuki silikonowe, które znalazły zastosowanie w przemyśle chemicznym, lotniczym, medycznym i elektronicznym. Obecnie kauczuki syntetyczne stanowią dominującą część produkcji materiałów elastomerowych na świecie. Ich różnorodność

pozwała na szerokie zastosowanie w różnych sektorach przemysłu. Zastosowanie polimerów o określonych właściwościach mechanicznych i chemicznych umożliwia produkcję materiałów dostosowanych do specyficznych potrzeb, takich jak odporność na wysokie temperatury, działanie chemikaliów, promieniowanie UV czy zużycie mechaniczne. Nowoczesne technologie produkcji kauczuków syntetycznych koncentrują się na zwiększeniu wydajności procesów polimeryzacji oraz poprawie właściwości użytkowych końcowych produktów. Ważnym kierunkiem rozwoju jest także poszukiwanie nowych, bardziej ekologicznych i zrównoważonych metod produkcji, które zmniejszą negatywny wpływ przemysłu elastomerowego na środowisko.^[3]

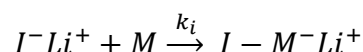
3.2. Polimeryzacja anionowa

Polimeryzacja anionowa jest jednym z kluczowych mechanizmów stosowanych w syntezie polimerów o kontrolowanej strukturze i właściwościach. Proces ten opiera się na wykorzystaniu anionów jako aktywnych centrów reakcji, które inicjują i podtrzymują wzrost łańcucha polimerowego w sposób ciągły i kontrolowany. Spotkanie dwóch łańcuchów z takimi samymi ładunkami i przeciw-jonami nie powoduje ich dezaktywacji. W konsekwencji zakończenie propagacji następuje zazwyczaj na skutek przeniesienia łańcucha lub reakcji z zanieczyszczeniami o charakterze elektrofilowym. Ograniczenie tych reakcji nadaje polimeryzacji anionowej charakter tzw. polimeryzacji „żyjącej”.^[4, 5] Dzięki temu możliwe jest nie tylko precyzyjne sterowanie długością łańcucha i jego rozkładem mas molowych, ale także projektowanie bardziej złożonych struktur, takich jak kopolimery blokowe, gradientowe, szczepione, rozgałęzione z zachowaniem wysokiego poziomu kontroli nad ich budową. Ta właściwość sprawia, że polimeryzacja anionowa stanowi fundamentalne narzędzie w projektowaniu nowoczesnych materiałów polimerowych do zastosowań inżynierskich i przemysłowych. Polimeryzacja anionowa znajduje zastosowanie m.in. w syntezie elastomerów, żywic syntetycznych, polimerów funkcjonalnych oraz materiałów do zastosowań specjalistycznych – w tym w przemyśle elektronicznym, medycznym, kosmetycznym czy motoryzacyjnym.^[6, 7] Szczególne znaczenie ma w obszarze syntezy kauczuków syntetycznych metodą polimeryzacji anionowej, gdzie wymagana jest dokładna kontrola nad mikrostrukturą i funkcjonalnością końców łańcucha, co wpływa bezpośrednio na właściwości mieszanek gumowych, takich jak adhezja, opory toczenia czy ścieralność.

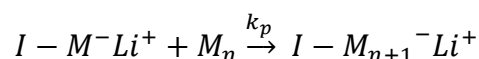
3.2.1. Mechanizm polimeryzacji anionowej

Polimeryzacja jest definiowana jako anionowa jeżeli centrum aktywne posiada ładunek ujemny – karboanion. Zawsze w układzie obecny jest także przeciwjon, który zapewnia równowagę ładunków elektrycznych. Pary te mogą występować w różnych postaciach pośrednich, aż do uzyskania wolnych jonów. Ze względu na ich zdecydowanie większą szybkość reakcji to ich stężenie jest odpowiedzialne za efektywność procesu polimeryzacji anionowej. Mechanizm polimeryzacji anionowej można podzielić na trzy główne etapy charakterystyczne dla reakcji polimeryzacji łańcuchowej: inicjację, propagację oraz reakcję przerywania propagacji - terminację.^[8,9] Etapy te można w sposób ogólny przedstawić jak poniżej:

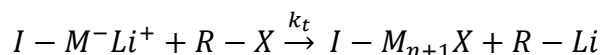
Inicjacja:



Propagacja:

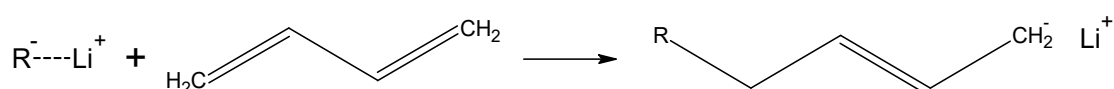


Terminacja:



gdzie, I to człon alkilowy inicjatora, M to monomer, X to cząsteczka przyłączająca się do łańcucha kończąc proces polimeryzacji anionowej może to być proton lub związek zdolny do reakcji z centrum aktywnym zatrzymujący wzrost łańcucha, R pozostała część związku kończącego polimeryzację. Każdy z tych etapów ma kluczowe znaczenie dla ostatecznych właściwości uzyskanego polimeru. Inicjacja jest pierwszym etapem procesu, w którym powstaje centrum aktywne polimeryzacji anionowej. Proces ten rozpoczyna się od reakcji monomeru z inicjatorem, którym jest zwykle silny nukleofil. Inicjator dobiera się na podstawie typu monomerów oraz środowiska prowadzenia reakcji. Popularnymi związkami wykorzystywanymi w tym procesie są jony alkoholów, amidków, karboksylowe, fenolanowe oraz litowce. W procesach prowadzonych rozpuszczalnikach niepolarnych w procesie inicjacji najczęściej stosowane są związki metaloorganiczne takie jak np. n-butyrolit, sec-butyrolit czy tert-butyrolit, które cechują się dobrą rozpuszczalnością, co sprawia, że są wykorzystywane

w wielu gałęziach przemysłu a w szczególności w syntezie kauczków syntetycznych. Związki pozostałych litowców głównie sodu i potasu wykazują słabszą rozpuszczalność w węglowodorach niepolarnych, co znacząco utrudnia ich zastosowanie^[8, 7]. Inicjator atakuje węgiel przy wiązaniu podwójnym monomeru, prowadząc do zapoczątkowania polimeryzacji anionowej. Przykładowo, w przypadku polimeryzacji styrenu czy 1,3-butadienu, n-butyloplit reaguje z terminalnym węglem przy wiązaniu nienasyconym C=C, tworząc karboanion, który staje się aktywnym centrum zdolnym do przyłączania kolejnych monomerów, co prowadzi do wzrostu łańcuchów makrocząsteczek^[8, 10].



Rysunek 2. Proces inicjacji 1,3-butadienu związkiem metaloorganicznym.

Przyjmuje się, że dla polimeryzacji anionowej etap inicjacji jest zdecydowanie szybszy niż późniejsza propagacja dlatego ilość centrów aktywnych jest równa ilości moli inicjatora, a centra te powstają niemal równocześnie. W odpowiednich warunkach prowadzi to do powstania produktów o bardzo wąskim rozkładzie mas molowych gdzie dyspersyjność polimerów jest bardzo niska ($DI < 1.1$). Założenie, to pozwala na obliczenie teoretycznej masy molowej polimerów uzyskiwanych w procesie polimeryzacji anionowej z wykorzystaniem jednofunkcyjnego inicjatora na podstawie uproszczonego równania (1).

$$M_n = \frac{\text{masa monomerów [g]}}{\text{liczba moli inicjatora [mol]}} \quad (1)$$

Po utworzeniu aktywnego centrum anionowego, następuje etap propagacji. Na tym etapie kolejne cząsteczki monomeru przyłączają się do rosnącego łańcucha polimerowego, co prowadzi do przesunięcia ładunku ujemnego na koniec łańcucha. Mechanizm propagacji w polimeryzacji anionowej jest bardzo wydajny i prosty w sterowaniu. Gdy w układzie nie występują zanieczyszczenia lub nie ma innych

cząsteczek, na których mogłaby zajść reakcja przerywająca propagację, to liczba aktywnych centrów reakcji pozostaje w przybliżeniu stała. Każdy rosnący łańcuch może rosnąć, dopóki dostępny jest monomer, a po kolejnym dodaniu kolejnej porcji monomerów reakcja jest kontynuowana.^[4] Proces tej polimeryzacji „żyjącej” jest na tyle stabilny, że pozwala na kontrolowanie długości łańcucha oraz rozkładu masy molowej polimeru, co jest kluczowe w projektowaniu materiałów o zdefiniowanych właściwościach.^[5, 7] Terminacja w polimeryzacji anionowej zachodzi zwykle poprzez dodanie związku zdolnego do przereagowania z anionem i utworzenia wiązania kowalencyjnego. Często wykorzystywane są związki takie jak np. kwasy czy alkohole, które w swojej budowie posiadają łatwo dostępny proton, który jest w stanie efektywnie przerwać proces. Innym sposobem jest zastosowanie związku, na który następuje przeniesienie aktywności łańcucha. Często w ten sposób wprowadza się związki mające połączyć kilka łańcuchów lub wprowadzić pożądaną grupę funkcyjną do łańcucha.^[11, 12]

3.2.2. Kinetyka polimeryzacji anionowej

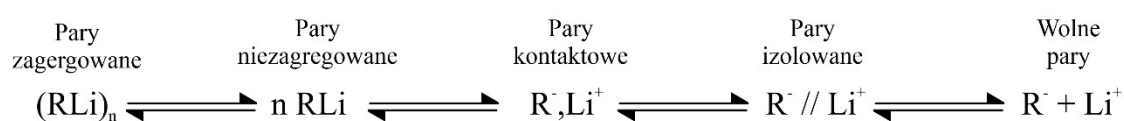
Ze względu na swój charakter kinetyka polimeryzacji anionowej jest determinowana głównie przez dwa etapy: inicjację i propagację, z których każdy opisany jest odpowiednią stałą szybkości reakcji: k_i (stała szybkości inicjacji), k_p (stała szybkości propagacji). Natomiast k_t (stała szybkości terminacji), jest głównie zależna od reaktywności zastosowanego związku kończącego etap propagacji.^[13]

Stała szybkości inicjacji k_i jest zazwyczaj bardzo duża, co oznacza, że proces inicjacji jest bardzo szybki i następuje niemal natychmiast po zmieszaniu inicjatora z monomerem. Jednak proces ten nie zawsze jest jednorodny. W przypadku zastosowania związków metaloorganicznych w rozpuszczalnikach niepolarnych obserwujemy tworzenie się asocjatów, których wielkość jest zależna od kilku czynników takich jak budowa chemiczna związku metaloorganicznego, polarność roztworu czy dodatek modyfikatorów polarnych. Dobrym przykładem są izomery butylolitu, które są stosowane na szeroką skalę w syntezie organicznej oraz polimeryzacji anionowej. W tabeli 3 przedstawiono dane literaturowe dotyczące stopnia agregacji α dla izomerów butylolitu oraz w rozpuszczalnikach organicznych o różnej polarności. Inny sposób wpływania na rozdzielenie łączących się w grupy związków metaloorganicznych jest zastosowanie dodatku modyfikatorów polarnych, które zdolne są do interakcji z kationem

w związku metaloorganicznym przesuwając równowagę w równaniu zaprezentowanym przez Foussa i Winsteina w stronę wolnych jonów (rysunek 3).^[14, 15]

Tabela 3. Występujące stopienie agregacji izomerów butylolitu w zależności od polarności roztworu.

Związek metaloorganiczny	Węglowodory niepolarne	Eter dietylowy	Tetrahydrofuran
n-BuLi	9/8/6 ^[16, 17]	4 ^[16]	4/2 ^[18, 19]
s-BuLi	6/4 ^[20, 17]	-	2/1 ^[21]
t-BuLi	4 ^[22, 23]	2 ^[24, 25]	1 ^[21]



Rysunek 3. Stany równowagi jonowej według Foussa i Winsteina

Dodatek modyfikatora polarnego prowadzi do interakcji między zastosowanym modyfikatorem, a centrum aktywnym przesuwając równowagę jonową w stronę wolnych par jonów. W literaturze opisano różnice w entalpii interakcji w zależności od budowy użytego związku, co wskazuje na różny sposób oddziaływania tych ligandów z cząsteczkami inicjatora.^[26] Zakłada się, że w przypadku powstania wolnych par jonów proces inicjacji może zachodzić natychmiastowo, tworząc równoległe centra aktywne polimeryzacji anionowej ze wszystkich cząsteczek inicjatora, bez konieczności stopniowego odrywania inicjatora od asocjatów, które nie są już dłużej obecne w roztworze. Odpowiednio dobrany modyfikator polarny zwiększa efektywność procesu polimeryzacji oraz umożliwia lepszą nad min kontrolę.^[27]

Propagacja polega na przyłączaniu kolejnych monomerów do rosnącego łańcucha polimerowego z aktywnym centrum anionowym. Stała szybkości propagacji k_p jest również bardzo duża, a proces propagacji jest szybki i przebiega z dużą wydajnością. W warunkach idealnych, gdy nie ma zanieczyszczeń propagacja może trwać aż do całkowitego zużycia monomeru, a po kolejnym zasileniu układu nową porcją monomerów może być kontynuowana.^[4, 5] Aktywne anionowe grupy końcowe w takich warunkach są bardzo stabilne i ich stężenie w trakcie polireakcji jest stałe. Ogólne uproszczone równanie (2) szybkości polimeryzacji anionowej w idealnych warunkach

zależy głównie od stężenia monomeru $[M]$ i stężenia aktywnych centrów anionowych, które jest równe ilości moli inicjatora $[I^*]$.^[13]

$$r_p = k_p \cdot [I^*] \cdot [M] \quad (2)$$

Ponieważ stężenie aktywnych centrów anionowych $[I^*]$ pozostaje stałe, szybkość polimeryzacji w określonych warunkach zależy liniowo od stężenia monomeru. Jednakże dalsze badania i praktyka pokazały, że procesy takie jak przeniesienie łańcucha na inne makromolekuły czy rozpuszczalnik mogą występować zwłaszcza przy zmniejszaniu stężenia wolnych monomerów oraz w procesach ciągłych.^[28]

Dodatkowym czynnikiem wpływającym na kinetykę reakcji jest rodzaj użytego modyfikatora polarnego. Szereg badań pokazuje zróżnicowany wpływ tych związków na szybkość reakcji od gwałtownego przyspieszenia ^[29-31, 26, 32] do spowolnienia w opóźnionej polimeryzacji anionowej RAP (*retarded anionic polymerization*) z wykorzystaniem związków glinu czy magnezu.^[33, 34] Warto również wspomnieć, że obecność niepożądanych związków protonodonorowych, czy tlenu, w układzie musi być maksymalnie ograniczona. Zanieczyszczenia te przerywają propagację w części centrów aktywnych tym samym wpływając na wzrost mas molowych, spadek konwersji monomerów w czasie, a nawet mogą prowadzić do przedwczesnego zakończenia procesu. Dlatego w praktyce polimeryzację anionową przeprowadza się w warunkach ściśle bezwodnych i beztlenowych.^[35]

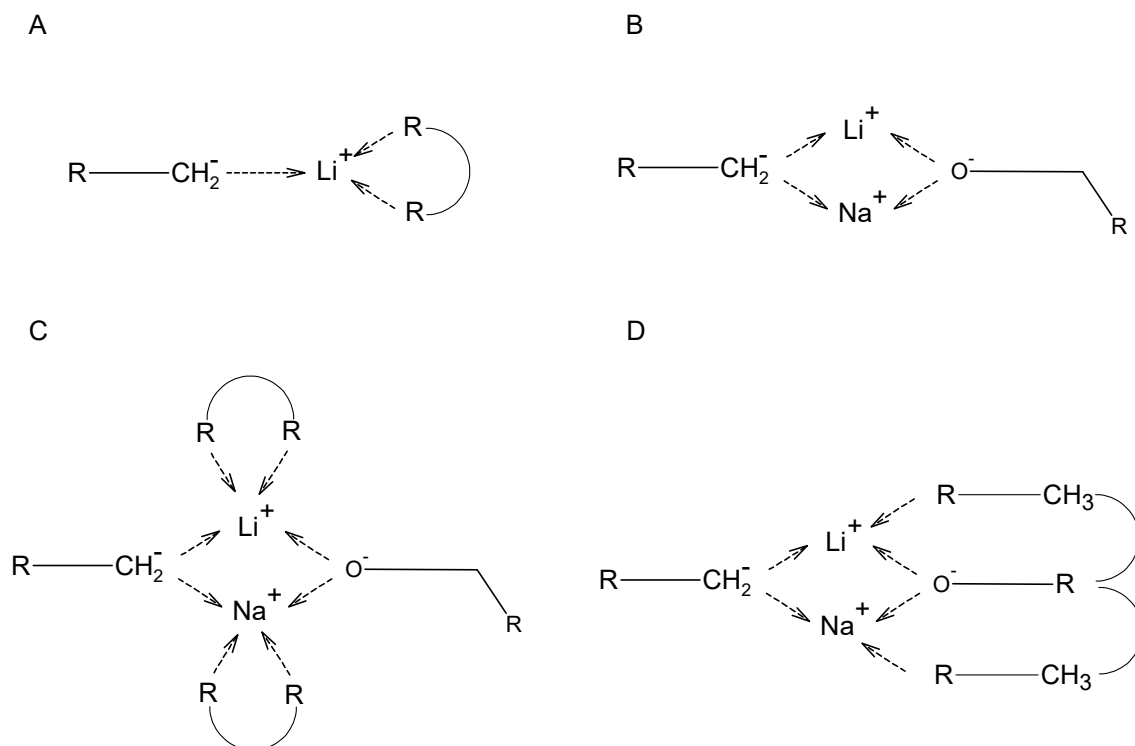
Terminacja zachodzi najczęściej w wyniku dodania związku o charakterze protonodonorowym (np. woda, alkohole, kwasy), co prowadzi do neutralizacji aktywnego centrum anionowego. Proces ten zazwyczaj jest natychmiastowy. Jednakże powszechnie stosowane są również reakcje mające na celu wprowadzenie grup funkcyjnych przez reakcję np. z alkoksylanami czy epoksydami.^[36-38] W przypadku wykorzystania związków funkcyjnych, które prowadzą do Ω -funkcjonalizacji jednocześnie kończąc polireakcje, szybkość reakcji terminacji k_t jest zależna od budowy tego związku.^[8, 27, 39]

3.3. Modyfikatory polarne w polimeryzacji anionowej dienów sprzężonych i styrenu

Modyfikatory polarne odgrywają kluczową rolę w polimeryzacji anionowej dienów sprzężonych (np. 1.3-butadienu, izoprenu) oraz styrenu, a także w syntezie ich kopolimerów. Związki te wywierają znaczący wpływ na kinetykę reakcji, jak i na mikrostrukturę otrzymywanych polimerów. Modyfikatory polarne z grupy kwasów i zasad Lewisa mają zdolność do koordynowania centrum aktywnego w trakcie polimeryzacji anionowej. Prowadzi to do zmian w kinetyce procesu, co pozwala na wpływanie na rozkład merów, na przestrzeni łańcucha oraz ma znaczący udział w formowaniu się izomerycznych struktur winylowych w przypadku dienów sprzężonych takich jak np. 1.3-butadien czy izopren. Badania wykazały zróżnicowaną zdolność do wpływania na kinetykę reakcji jak i wpływ na udział formowanych struktur winylowych. Zagadnienie wpływu różnego typu modyfikatorów polarnych na kinetykę reakcji oraz mikrostrukturę w polimeryzacji anionowej szeroko opisał R. Kozak w swojej pracy doktorskiej dotyczącej polibutadienu.^[31]

3.3.1. Typy modyfikatorów polarnych

Wyróżniamy kilka podstawowych układów modyfikatorów polarnych wykorzystywanych w procesach polimeryzacji anionowej dienów sprzężonych i ich kopolimerów ze styrenem, a mianowicie związki będące zasadami Lewisa posiadające w swojej budowie atomy elektro-donorowe (kompleksy typu σ), kwasy Lewisa (kompleksy typu π), układy mieszane σ - π , gdy oba typy występują w obrębie jednej cząsteczki lub $\sigma + \pi$, w wypadku użycia dwóch różnych związków. Kompleksy te przedstawiono na rysunku 6.^[40-43]



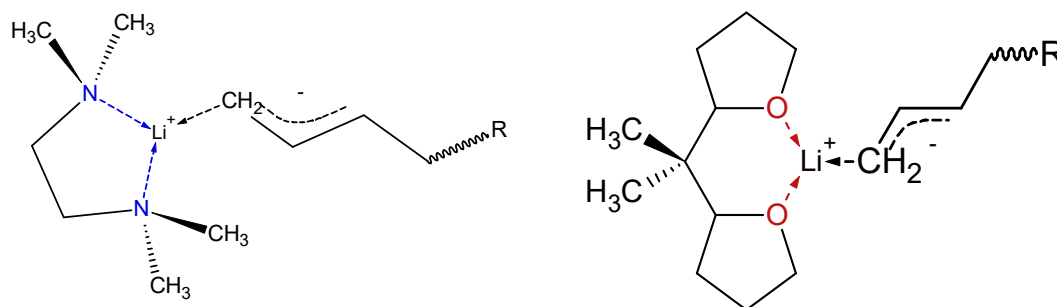
Rysunek 4. Rodzaje modyfikatorów: kompleksy A – kompleksy zasadowe typu δ ; B - kompleksy zasadowe typu π ; C - kompleks kwasowo-zasadowy typu $\delta + \pi$; D - kompleks kwasowo-zasadowy typu $\delta - \pi$.

Modyfikatory polarne wykazują zróżnicowane oddziaływanie na kinetykę reakcji i zdolność do tworzenia izomerycznych struktur winylowych w przypadku dienów sprzężonych. Pierwszym czynnikiem wpływającym na polimeryzację anionową jest ich charakter, a drugim sama budowa modyfikatora i zdolność jego interakcji z centrum aktywnym. [44, 26, 32, 45]

3.3.2. Wpływ modyfikatorów zasadowych na polimeryzację anionową

W procesie polimeryzacji anionowej modyfikatory polarne z grupy zasad Lewisa odgrywają istotną rolę, wpływając na wypadkową kinetykę reakcji. Modyfikatory polarne, takie jak etery koronowe, tetrametyloetylenodiamina (TMEDA) czy ditetrahydrofurylopropan (DTHFP), są związkami chemicznymi, które mogą koordynować z kationami metali alkalicznych obecnymi w układzie reakcyjnym. Poprzez koordynację, modyfikatory te wpływają na równowagę jonowych aktywnych centrów polimeryzacji, co bezpośrednio oddziałuje na kinetykę procesu.^[32] Dodatek modyfikatorów polarnych zwiększa polarność środowiska reakcyjnego, co prowadzi do

solwatacji kationów metali alkalicznych, takich jak lit czy sód. Solwatacja kationów skutkuje zwiększeniem stopnia dysocjacji par jonowych na wolne jony i w efekcie wzrasta stężenie wolnych anionów, które są bardziej reaktywne niż pary jonowe, co przyspiesza szybkość polireakcji.



Rysunek 5. Schematyczne przedstawienie działania kompleksu modyfikatorów polarnych z grupy zasad Lewisa (TMEDA i DTHFP) z kationem litu z centrum aktywnym na przykładzie polimeryzacji anionowej 1.3-butadienu.^[40, 41]

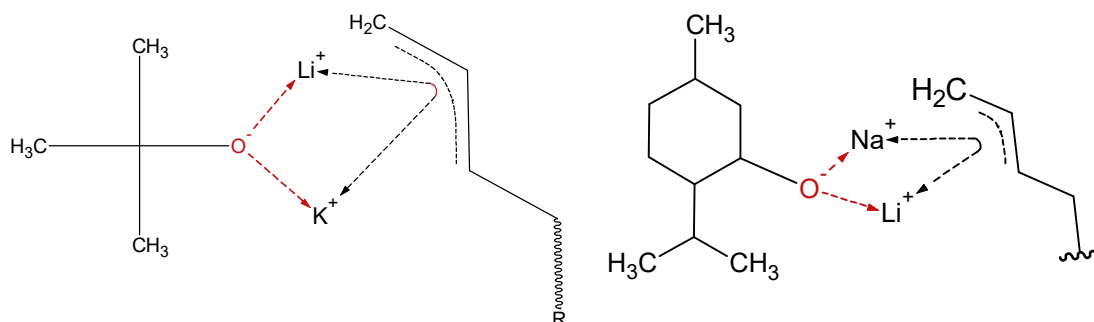
Interakcja modyfikatorów polarnych z centrum aktywnym polega na tworzeniu kompleksów pomiędzy modyfikatorem, a kationem metalu alkalicznego. Na przykład, TMEDA jako bidentna zasada Lewisa może tworzyć stabilne kompleksy z kationem litu, otaczając go i izolując od anionu (rysunek 5). To prowadzi do zwiększenia mobilności anionu, który staje się bardziej dostępny do reakcji z monomerem, przez co szybkość propagacji jest zwiększona.^[46] Sposób tej interakcji jest zależny od struktury modyfikatora polarnego. Etery koronowe mają zdolność do całkowitego otaczania kationu, co skutkuje niemal całkowitą separacją kationu od anionu.^[47-49] Tworzenie jednak tak silnych kompleksów nie zawsze przynosi efekt w postaci zwiększenia szybkości reakcji, a wręcz może ją ograniczać lub blokować.

Wpływ modyfikatorów polarnych na kinetykę polimeryzacji anionowej uwydatnia się nie tylko poprzez zwiększenie szybkości propagacji, ale także przez zmianę selektywności reakcji. Dzięki zmniejszeniu oddziaływania kation-anion, aktywne centrum staje się bardziej nukleofilowe, co może prowadzić do preferencyjnego przyłączania monomerów w określony sposób. Może to wpływać na mikrostrukturę polimeru czy dystrybucję poszczególnych jednostek w kopolimerach. Modyfikatory polarne są szeroko stosowane jako modyfikatory mikrostruktury w polimeryzacji anionowej 1.3-butadienu i jego kopolimerów, wpływając na udział izomerycznych struktur winylowych.^[40, 41] Właściwy dobór typu i stężenia modyfikatora polarnego

pozwała na precyzyjne sterowanie szybkością i selektywnością polimeryzacji, co jest kluczowe dla syntezy polimerów o pożądanych właściwościach poprzez wpływ w dużym stopniu na rozkład merów w łańcuchu w procesie kopolimeryzacji. [30, 50, 51]

3.3.3. Wpływ modyfikatorów kwasowych na polimeryzację anionową

Interakcja z centrum aktywnym może odbywać się także przez oddziaływanie z modyfikatorami o charakterze kwasów Lewisa. Modyfikatory polarne z grupy kwasów Lewisa to zazwyczaj alkoholany metali z grupy litowców, ale także Mg, Al czy Zn. Związki te tworzą z centrum aktywnym kompleksy bimetaliczne, których wpływ na polimeryzację jest bardzo zróżnicowany (rysunek 6). W zależności od właściwości kwasu Lewisa można obserwować bardzo duży wpływ na kinetykę reakcji od przyspieszenia reakcji przez spowolnienie, aż do całkowitego jej zatrzymania. Związane jest to z możliwością oddziaływania zarówno z centrum aktywnym, ale też z monomerami przez oddziaływanie np. z wiązaniami nienasyconymi. [33, 52, 53, 45].



Rysunek 6. Schematyczne przedstawienie kompleksu modyfikatorów polarnych z grupy kwasów Lewisa (tert-butanolan sodu, mentolan sodu) z kationem litu z centrum aktywnym na przykładzie polimeryzacji anionowej 1,3-butadienu

W praktyce, zastosowanie kwasów Lewisa jako modyfikatorów w polimeryzacji anionowej jest bardzo skomplikowane. Zastosowanie kwasów Lewisa często prowadzi do poszerzenia rozrzutu mas. Spowodowane jest to najprawdopodobniej tworzeniem bardzo silnych kompleksów z cząsteczkami inicjatora czy monomerów oraz możliwość zachodzenia reakcji ubocznych. Natomiast odpowiedni dobór warunków prowadzenia procesu z wykorzystaniem modyfikatorów kwasowych może prowadzić do uzyskania interesujących nowych metod otrzymywania polimerów. Mogą one również prowadzić

do obniżenia szybkości reakcji jak w opóźnionej polimeryzacji anionowej (RAP) otrzymywania polistyrenu w masie z wykorzystaniem soli aluminium nazwana.^[34] W przypadku innych modyfikatorów z tej grupy możemy obserwować wręcz przeciwny efekt, zwłaszcza łącząc je z innymi modyfikatorami o charakterze elektrodonorowym. Propagacja monomerów znacznie przyspiesza, a stabilność centrów aktywnych rośnie ograniczając przeniesienia i reakcje uboczne.^[54-59] Należy zauważyć, że stosowanie kwasów Lewisa w polimeryzacji anionowej wymaga ostrożności i dokładnego zrozumienia mechanizmów interakcji, aby uniknąć niepożądanych efektów.^[56]

3.3.4. Wpływ układów mieszanych modyfikatorów kwasowo-zasadowych (kompleksy σ - π i $\sigma+\pi$) na polimeryzację anionową

W systemach mieszanych, gdzie jednocześnie obecne są kwasy i zasady Lewisa, dochodzi do złożonych interakcji, które mogą wpływać na polimeryzację anionową w sposób synergistyczny. Analizując prace Halasy i innych^[46, 60, 44, 61] można dostrzec znaczący wzrost szybkości reakcji wykorzystując układy o charakterze kwasowo-zasadowym. Zasady Lewisa solwatuja kationy, zwiększając reaktywność anionów, podczas gdy kwasy Lewisa aktywują monomery poprzez tworzenie z nimi kompleksów. Ponadto, kwasy i zasady Lewisa mogą tworzyć między sobą addukty, które modyfikują ich indywidualne oddziaływania z centrami aktywnymi i monomerami. Interakcja modyfikatorów polarnych z centrami jednocześnie oddziaływująca z kationem i anionem potrafi zwiększyć szybkość reakcji oraz ma wpływ na mikrostrukturę powstających polimerów, w stopniu którego nie osiągnąłby żaden ze związków z osobna. Wpływ na kinetykę reakcji jest wynikiem równowagi pomiędzy tymi interakcjami. Obecność obu typów modyfikatorów może prowadzić do zwiększenia szybkości inicjacji i propagacji poprzez zwiększenie reaktywności monomeru i anionu. Jednak nadmierne stężenie kwasu Lewisa może prowadzić do podobnych efektów jak wypadku jego występowania osobno.

Modyfikatory polarne w systemach mieszanych kwasów i zasad Lewisa mają złożony wpływ na polimeryzację anionową. Poprzez jednoczesne oddziaływanie z obecnymi kationami, anionowym centrum aktywnym i monomerami ich wpływ jest bardzo skomplikowany. Odpowiedni dobór i kontrola stężeń tych modyfikatorów w takich układach jest kluczowa, aby było możliwe precyzyjne sterowanie procesem polimeryzacji. Decydując się na wprowadzenie układów kwasowo zasadowych należy jednak mieć na uwadze możliwość znacznego zwiększenia ilości ciepła generowanego

w pierwszych etapach procesu ze względu na zwiększoną szybkość reakcji. Jest to szczególnie ważne w procesach okresowych. Natomiast dla procesów ciągłych ważne jest dobranie odpowiedniego czasu przebywania w reaktorach, aby ograniczyć ilości przeniesień aktywności łańcucha po osiągnięciu pełnej konwersji monomerów.

3.4. Funkcjonalizacja łańcucha polimerowego kauczków butadienowo-styrenowych

Funkcjonalizacja polimerów to proces modyfikacji ich struktury poprzez wprowadzenie specyficznych grup funkcyjnych lub cząsteczek, które nadają im nowe właściwości fizykochemiczne lub poprawiają już istniejące cechy. Proces ten pozwala na kontrolowane zmiany w interakcji polimeru z innymi materiałami, wpływa na jego reakcje chemiczne oraz poprawia właściwości mechaniczne, adhezyjne, elektryczne czy biologiczne.^[62-67] Funkcjonalizacja polimerów odgrywa kluczową rolę w wielu dziedzinach, w tym w medycynie, elektronice, inżynierii materiałowej oraz przemyśle opakowaniowym, umożliwiając tworzenie materiałów o ściśle określonych parametrach. Wprowadzenie grup funkcyjnych może zachodzić na etapie syntezy polimeru lub przez modyfikację gotowego materiału, co pozwala na szeroką elastyczność w projektowaniu nowych materiałów o zróżnicowanych właściwościach.

3.4.1. Typy funkcjonalizacji łańcucha w polimeryzacji anionowej

Funkcjonalizacja kauczków SBR w procesie polimeryzacji anionowej jest powszechnie stosowaną metodą poprawy parametrów gotowych produktów. Mechanizm procesu polimeryzacji żyjącej pozwala na precyzyjne wprowadzanie grup funkcyjnych w określone miejsca łańcucha polimerowego. W trakcie tego procesu grupy funkcyjne mogą być wprowadzane na różnych etapach syntezy polimeru, co determinuje ich umiejscowienie w łańcuchu i wpływa na właściwości końcowego materiału. W polimeryzacji anionowej SBR najczęściej stosuje się trzy rodzaje funkcjonalizacji, a mianowicie (i) α -funkcjonalizację, (ii) funkcjonalizację „in-chain”, czyli statystyczne rozmieszczenie grup funkcyjnych w łańcuchu oraz (iii) ω -funkcjonalizację grupą funkcyjną znajduje się na końcu łańcucha makrocząsteczki.^[68]

α -Funkcjonalizacja

α -funkcjonalizacja polega na wprowadzeniu grupy funkcyjnej, która rozpoczyna łańcuch polimerowy. Grupa funkcyjna jest zazwyczaj wprowadzana przez odpowiedni inicjator zawierający w swojej budowie grupę funkcyjną.^[69, 70] Metoda ta umożliwia kontrolowane tworzenie polimerów z dokładnie jedną grupą funkcyjną na początku każdego z zainicjowanych łańcuchów. Prowadzono α -funkcjonalizację z wykorzystaniem monomerów funkcyjnych lub poprzez przekształcanie związków, które zawierają w swojej budowie grupę funkcyjną w formie zabezpieczonej. Wykorzystanie monomerów funkcyjnych pozwala na wprowadzenie różnorodnych grup funkcyjnych takich jak np. hydroksylowe, aminowe, eterowe, morfolinowe, silanowe.
[71-73, 68, 65]

Umieszczenie grupy funkcyjnej na początku łańcucha polimerowego za pomocą cząsteczki inicjującej zawierającej tę grupę pozwala na uzyskanie polimerów o zdefiniowanej liczbie łańcuchów rozpoczynających się od pożądanego ugrupowania. Jednakże wykorzystanie takich związków jest kosztowne ze względu na złożoność procesu otrzymywania także związków zawierających zarówno zabezpieczoną grupę funkcyjną, jak i silnie reaktywną część metaloorganiczną. Proces otrzymania takich inicjatorów często wymaga wieloetapowej syntezy w rygorystycznych warunkach, co może ograniczać zasadność ich zastosowania. Alternatywnym rozwiązaniem jest wykorzystanie standardowo stosowanych inicjatorów do rozpoczęcia procesu polimeryzacji z funkcyjnych pochodnych monomerów bezpośrednio przed procesem właściwej polimeryzacji.^[74] W takiej sytuacji należy jednak wziąć pod uwagę prawdopodobieństwo ograniczenia liczby łańcuchów zawierających grupę funkcyjną ze względu na możliwość ich homopolimeryzacji przed zainicjowaniem właściwej polimeryzacji.^[71] Znaczące zwiększenie stosunku molowego monomerów względem inicjatora mogłoby ograniczać ten efekt, jednak jest to rozwiązanie nieekonomiczne.

Funkcjonalizacja „in-chain”

Funkcjonalizacja in-chain oznacza wprowadzanie grup funkcyjnych statystycznie w łańcuch polimeru. Proces ten zwykle polega na stosowaniu monomerów funkcyjnych, które są kopolimeryzowane z podstawowym monomerem w trakcie polimeryzacji anionowej. Związki te zazwyczaj stanowią pochodne podstawowych monomerów tak jak w przypadku kauczków SBR są to najczęściej pochodne styrenu, ale stosowane są

również dieny sprzężone zbliżone do 1,3-butadienu. Monomery funkcyjne mogą być równomiernie rozmieszczone na całej długości łańcucha lub wprowadzone w określone fragmenty, tworząc tzw. kopolimery blokowe. Ich umiejscowienie zależy od czasu, w którym są wprowadzane do procesu oraz kinetyki samego układu. Pozwala to na dostosowanie właściwości materiału w szerokim zakresie, modelując właściwości mechaniczne, chemiczne czy termiczne materiału. Funkcjonalizacja „in-chain” jest szczególnie istotna ze względu na swoją prostotę. Polimeryzacja anionowa zazwyczaj nie różni się od standardowego niemodyfikowanego procesu poza dodaniem kolejnego związku do mieszaniny reakcyjnej. Wprowadzenie grup funkcyjnych wewnątrz łańcucha polimerowego może również wpływać na jego krystaliczność, temperaturę zeszklenia oraz rozpuszczalność, co ma kluczowe znaczenie w wielu aplikacjach. [75-80]

ω-Funkcjonalizacja

ω-funkcjonalizacja polega na wprowadzeniu grupy funkcyjnej na końcu łańcucha polimerowego, czyli w pozycji omega. Jest to zazwyczaj możliwe dzięki zastosowaniu reakcji zakończenia polimeryzacji z użyciem odpowiedniego reagenta, który wprowadza grupę funkcyjną dezaktywując centrum aktywne polimeryzacji anionowej. W przypadku polimeryzacji anionowej, powstały karboanion o silnym ładunku ujemnym, umożliwia łatwe przeprowadzenie reakcji z elektrofiliami, które wprowadzają grupę funkcyjną. [62, 81]. ω-Funkcjonalizacja jest często stosowana w przemyśle kauczukowym. Na jej korzyść niewątpliwie przemawia stosunkowo prosta synteza związków funkcyjnych, efektywność reakcji oraz ograniczony względem pozostałych metod wpływ na sam proces polimeryzacji anionowej.

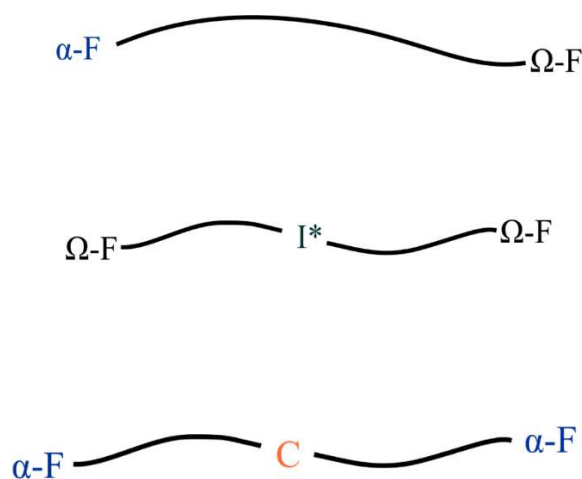
Metoda ta pozwala również na precyzyjne kontrolowanie właściwości polimerów poprzez wprowadzenie specyficznych grup funkcyjnych na koniec łańcucha, takich jak np. grupy hydroksylowe, karboksylowe czy aminowe, co otwiera drogę do syntezy bardziej zaawansowanych przestrzennych struktur polimerowych, czy późniejszej modyfikacji post-polimeryzacyjnej. [82-84, 63, 66]

Alfa-omega funkcjonalizacja

Możliwe jest celowe zaprojektowanie procesu polimeryzacji anionowej w taki sposób, aby uzyskać polimery o strukturze zakończonej grupami funkcyjnymi na obu końcach łańcucha, tzw. polimery typu α,ω-difunkcjonalnego. Tego rodzaju architektury molekularne są szczególnie pożądane w kontekście dalszych modyfikacji chemicznych,

sieciowania czy wytwarzania materiałów o zmodyfikowanych właściwościach. Istnieje kilka strategii prowadzących do otrzymania takich struktur.

Jednym z podejść jest zastosowanie dwóch odrębnych związków funkcyjnych – pierwszy z nich, w postaci odpowiednio zaprojektowanego inicjatora, wprowadza grupę funkcyjną na początek łańcucha (α -funkcjonalizacja), natomiast drugi, dodany po zakończeniu procesu propagacji, reaguje z aktywnym centrum polimeru jako reagent terminujący (ω -funkcjonalizacja). W tym przypadku wykorzystywane są dwa różne mechanizmy funkcjonalizacji, każdy odpowiadający innemu końcowi makrocząsteczki polimeru. Taka strategia zapewnia możliwość wprowadzania zróżnicowanych grup na obu końcach (rysunek 7).



Rysunek 7. Schematy funkcjonalizacji łańcucha polimerowego w układzie α - ω . Utworzony z inicjatora funkcyjnego (α -F) i funkcjonalizatora omega (Ω -F), inicjatora bifunkcyjnego I^* zakończonego z obu stron funkcjonalizatorem omega (Ω -F) oraz inicjatora funkcyjnego sprzęgniętego do struktury α - ω .

Alternatywnie, można zastosować bifunkcyjny inicjator zdolny do jednoczesnego wzrostu łańcucha polimerowego z jednego centrum inicjacji w dwóch kierunkach.^[85, 86] W takiej konfiguracji, centra aktywne są obecne na końcach łańcucha, a po osiągnięciu pożądanej długości łańcucha możliwe jest zakończenie reakcji przez dodanie związku funkcyjnego, który wprowadza grupy końcowe tworząc w przybliżeniu układ symetryczny (ω -funkcjonalizacja).

Trzecia koncepcja obejmuje syntezę łańcuchów z inicjatora funkcyjnego (α -funkcjonalizacja), a następnie przeprowadzenie reakcji sprzęgania z wykorzystaniem

odpowiednich związków sprzęgających – takich jak dichlorodimetylosilan (SiMe_2Cl_2), czterochlorek krzemu (SiCl_4), czterochlorek cyny (SnCl_4) lub tetrametoksy silan (TMOS) – które umożliwiają połączenie dwóch lub więcej łańcuchów w struktury typu α, ω . Sprzęganie to może prowadzić do uzyskania liniowych polimerów difunkcyjnych lub bardziej złożonych architektur, takich jak gwiazdy, w zależności od rodzaju i stechiometrii zastosowanego sprzęgacza. W każdym z tych przypadków kluczowe znaczenie ma precyzyjne monitorowanie postępu reakcji oraz kontrola nad masą molową.^[62, 64, 87, 67]

3.5. Modyfikacja topologii kopolimerów butadienowo-styrenowych

Modyfikacja topologii produktów w polimeryzacji anionowej poprzez reakcje sprzęgania stanowi kluczowe narzędzie w syntezie polimerów SBR o zdefiniowanej budowie. Proces ten umożliwia kontrolowane zwiększanie mas molowych części lub wszystkich łańcuchów w produkcie. Proces ten pozwala też na wprowadzanie określonych grup funkcyjnych w środek polimeru w wypadku związków funkcyjnych zdolnych do sprzęgania łańcuchów polimerowych. Jednym z szeroko stosowanych reagentów sprzęgających jest np. dichlorodimetylosilan (DCDMS), który reagując z aktywnymi anionowymi centrami polimeryzacyjnymi, prowadzi do połączenia dwóch łańcuchów ze sobą tworząc liniowe cząsteczki o zwiększonej masie molowej.^[88] Istotnym aspektem stosowania reagentów sprzęgających jest możliwość syntezy polimerów o funkcjonalizacji typu $\alpha - \omega$, w których obydwa zakończenia łańcucha zawierają identyczną grupę funkcyjną. Po sprzęgnięciu dwóch łańcuchów rozpoczynających się od związku funkcyjnego tworzymy strukturę posiadającą cząstki związku funkcyjnego po obu stronach.

Kolejnym obszarem, w którym sprzęganie odgrywa kluczową rolę, jest synteza polimerów o architekturze gwiaździstej. W przypadku kauczuków SBR jest to często stosowana struktura mająca wpływ na poprawę właściwości reologicznych. Zastosowanie związków wielofunkcyjnych, takich jak SiCl_4 , SnCl_4 czy TMOS, umożliwia kontrolowane tworzenie czteroramiennych struktur gwiaździstych.^[12, 88] Liczba powstałych ramion zakończonych grupą funkcyjną zależy od stopnia α -funkcjonalizacji, co pozwala na syntezę polimerów o zróżnicowanej reaktywności względem wypełniacza, dostosowanej do potrzeb produktu końcowego.

Reakcje sprzęgania odgrywają kluczową rolę w kształtowaniu końcowej struktury makrocząsteczek powstających w procesie polimeryzacji anionowej. Ich kontrola umożliwia precyzyjne sterowanie masą molową, rozkładem mas molowych oraz architekturą polimeru, co w bezpośredni sposób przekłada się na właściwości fizykochemiczne otrzymywanych materiałów, takie jak lepkość, rozpuszczalność czy zdolność do tworzenia jednorodnych mieszanin z innymi komponentami mieszanek gumowych.

3.6. Pochodne styrenu w α -funkcjonalizacji kauczuków butadienowo-styrenowych

Wykorzystanie pochodnych styrenu do α -funkcjonalizacji kauczuków opisano we wcześniejszych pracach [12, 62, 73, 39]. Jednakże, nie określono w nich rzeczywistej wydajności procesu funkcjonalizacji ani stopnia polimeryzacji formujących się oligomerów, co w praktyce mogło prowadzić do niepełnej oraz mniej efektywnej modyfikacji łańcuchów polimerowych. Brak szczegółowej analizy tych aspektów stanowi istotne ograniczenie, gdyż nieodpowiednie wbudowanie funkcyjnego monomeru w strukturę polimeru może znacząco obniżać efektywność zamierzonej modyfikacji. W szczególności, gdy rzeczywista obecność funkcyjnego monomeru w łańcuchu polimerowym jest ograniczana, a głównym celem wprowadzanej grupy jest zwiększenie kompatybilności niepolarniej makrocząsteczki z polarną powierzchnią krzemionki. Dochodzi wtedy do pogorszenia dyspersji wypełniacza w matrycy polimerowej. W konsekwencji osłabieniu ulega efekt wzmacniający krzemionki, co prowadzi do ograniczonej poprawy właściwości mechanicznych oraz użytkowych finalnego produktu. Zidentyfikowane ograniczenia skłoniły do podjęcia badań, które są przedmiotem niniejszej pracy doktorskiej nad metodą umożliwiającą monitorowanie powstających struktur już na etapie inicjacji polimeryzacji oraz ich późniejsze powiązanie z właściwościami końcowego materiału. Podejście to pozwala na dogłębną analizę wpływu mechanizmu funkcjonalizacji na mikrostrukturę polimeru oraz określenie kluczowych czynników warunkujących skuteczność modyfikacji.

4. CZĘŚĆ BADAWCZA

Celem niniejszej pracy było przeprowadzenie badań ukierunkowanych, na weryfikację postawionych hipotez oraz zrozumienie mechanizmów reakcji inicjacji i propagacji w anionowej polimeryzacji butadienu i styrenu z zastosowaniem monomerów funkcyjnych. Głównym przedmiotem badań było opracowanie efektywnej metody α -funkcjonalizacji kopolimerów butadienowo-styrenowych poprzez wprowadzenie pochodnych styrenu w formie pre-inicjatorów, przygotowywanych bezpośrednio przed właściwym procesem polimeryzacji. Kluczowym aspektem badań była poprawa wydajności funkcjonalizacji, rozumianej jako udział liczby łańcuchów polimerowych rozpoczynających się od cząsteczki zawierającej grupę funkcyjną. Badania zrealizowano według trzystopniowej ścieżki rozwoju technologii, obejmującej kolejne etapy skalowania:

Etap I – Skala laboratoryjna: reaktory okresowe

Badania rozpoczęto w reaktorach szklanych o pojemności 0,25 L. Syntezowano w nich pre-inicjatory pochodnych styrenu. Sam proces polimeryzacji anionowej z ich wykorzystaniem wykonano w 2L szklanych reaktorach ciśnieniowych. Ten etap pozwolił na dokładną analizę wpływu parametrów reakcji, takich jak temperatura, rodzaj i stężenie modyfikatora polarnego, stosunek molowy reagentów oraz obecność dodatkowych monomerów, na efektywność funkcjonalizacji. Uzyskano pełną kontrolę nad warunkami syntezy oraz możliwość dokładnego monitorowania i analizy produktów pośrednich.

Etap II – Skala laboratoryjna: proces ciągły

Na podstawie wyników uzyskanych w skali okresowej, opracowano i dostosowano warunki prowadzenia reakcji w trybie ciągłym przy użyciu laboratoryjnej instalacji ciągłej. Etap ten pozwolił na ocenę, w jakim stopniu ustalenia i zależności z etapu I są powtarzalne oraz możliwe do utrzymania w dynamicznych warunkach przepływu. Skupiono się również na optymalizacji warunków procesowych oraz konstrukcji układu na wydajność funkcjonalizacji i powstawanie produktów niepożądanych (oligomerów).

Etap III – Skala techniczna: proces ciągły

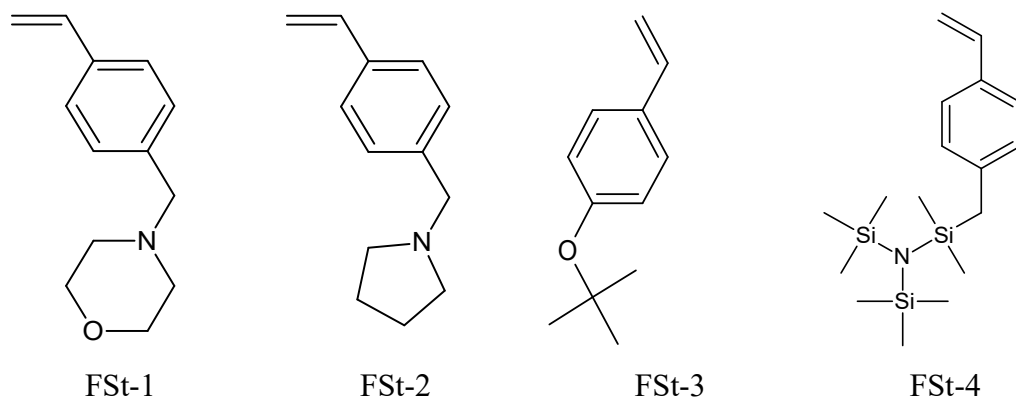
Ostatecznym krokiem była implementacja opracowanej metodologii w rzeczywistych warunkach instalacji przemysłowej do produkcji kauczuku S-SBR firmy Synthos S.A. w Oświęcimiu. Etap ten pozwolił na ocenę stabilności procesu, powtarzalności parametrów uzyskiwanych materiałów oraz na identyfikację praktycznych ograniczeń i zalet wdrożonego rozwiązania.

Na każdym z wymienionych etapów projektowania procesu wykorzystywano dane i wnioski uzyskane w poprzednim kroku, co pozwoliło na stopniowe zwiększanie skali bez utraty kontroli nad kluczowymi parametrami reakcji. Równolegle do badań procesowych, przeprowadzono ocenę właściwości mieszanek gumowych i ich wulkanizatów, co umożliwiło praktyczną weryfikację skuteczności zastosowanych strategii modyfikacji. Tym samym, badania miały charakter zarówno poznawczy, jak i aplikacyjny – stanowiły pomost między chemią modelową a zastosowaniem przemysłowym.

Skala laboratoryjna

4.1. Wybór pochodnej styrenu do tworzenia pre-inicjatorów

Wytypowano cztery pochodne styrenu, które na pierwszym etapie zbadano pod kątem możliwości tworzenia pre-inicjatorów. Wybrane pochodne styrenu o budowa chemiczna przedstawiona na rysunku 12., wprowadzają następujące grupy funkcyjne: morfolinową (fSt-1), pirolidynową (fSt-2) pochodne fSt-3 i fSt-4 zabezpieczone były

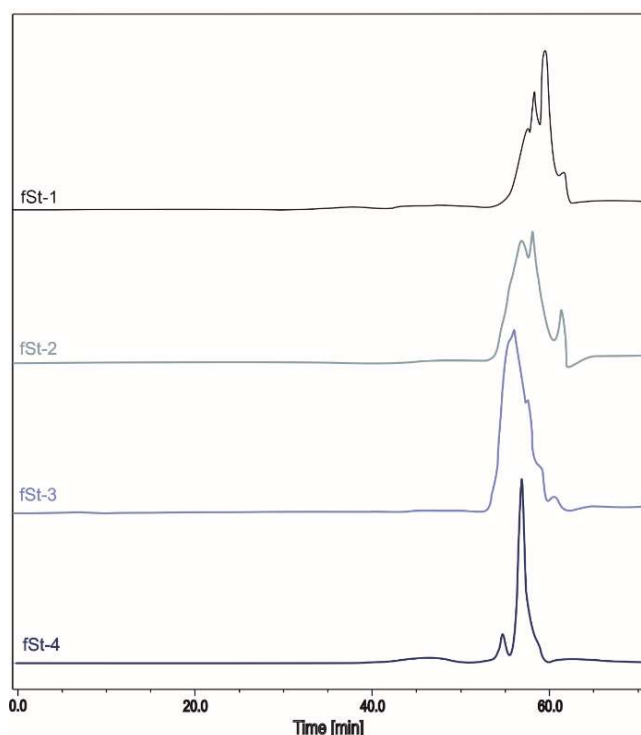


Rysunek 8. Struktury wybranych do badań pochodnych styrenu.

grupami niereaktywnymi w polimeryzacji anionowej, po usunięciu których utworzą odpowiednio grupę hydroksylową i grupę silanolową zdolną do tworzenia silnych oddziaływań z krzemionką zawartą w mieszankach gumowych, tworząc wiązania siloksanowe.

Przeprowadzono syntezę preinicjatorów z zastosowaniem tert-butyloplitu jako inicjatora w obecności 1 I* equiv. modyfikatora polarnego TMEDA. Amina ta jest często wykorzystywana do kontroli mikrostruktury kopolimerów butadienowo-styrenowych. Izomer tert- inicjatora został wybrany na podstawie doniesień literaturowych mówiących o jego najmniejszym stopniu agregacji, dodatkowo jeszcze ograniczonym przez obecność modyfikatora polarnego. Reakcje przeprowadzono w atmosferze azotu w reaktorach butelkowych wyposażonych w mieszadła magnetyczne. Synteza była prowadzona w bezwodnym heksanie. Do butelki z rozpuszczalnikiem dodawano kolejno TMEDA, tert-butyloplit i odpowiednią pochodną styrenu. Wszystkie ze składników były dodawane równomolowo, a ilość rozpuszczalnika była dobrana tak, aby uzyskać stężenie pre-inicjatora 0.06 mola. Synteza była terminowana dodatkiem nadmiarowej ilości izopropanolu, a próbki suszono pod przedmuchem azotu.

Wykonano pomiary otrzymanych pre-inicjatorów za pomocą HPLC-GPC. Metoda ta pozwala na uzyskanie dobrego rozdziału frakcji, a analiza chromatogramów umożliwia rozdzielenie pojedynczych frakcji oligomerów powstałych w reakcji tworzenia pre-inicjatorów, takich jak: unimer, dimer, trimer, tetramer, a w niektórych przypadkach również struktury wyższe, w zależności od zastosowanych warunków syntezy (rodzaj monomeru funkcyjnego, rodzaj modyfikatora polarnego, temperatura, stężenie reagentów). Zastosowany zestaw kolumn pozwolił na rozdział i półilościową ocenę składu mieszaniny oligomerów. W przypadku badanych próbek możliwe było również odniesienie czasów retencji do danych kalibracyjnych dla wzorców polistyrenowych, celem przybliżonego określenia masy molowej poszczególnych frakcji. Otrzymane dane były kluczowe dla weryfikacji efektywności etapu inicjacji w badanych układach oraz dla dalszej interpretacji struktury końcowej otrzymywanych materiałów elastomerowych funkcjonalizowanych z wykorzystaniem funkcyjnych pochodnych styrenu. Jednakże, nie ze wszystkimi monomerami funkcyjnymi możliwe było uzyskanie



Rysunek 9. Porównanie elugramów HPLC-GPC próbek pre-inicjatorów otrzymanych z pochodnych styrenu fSt-1, fSt-2, fSt-3 i fSt-4.

jednoznacznych wyników. Silne nakładanie się sygnałów w części próbek nie pozwoliły na jednoznaczne określenie proporcji pomiędzy unimerami, dimerami, czy trimerami. Piki na elugramach w przypadku związków fSt-1, fSt-2, fSt-3 mocno interferowały ze sobą uniemożliwiając określenie proporcji pomiędzy powstałymi strukturami. Zestawiono elugramy pre-inicjatorów otrzymanych z wykorzystaniem badanych pochodnych styrenu. Jedynie w przypadku związku fSt-4, uzyskano zadowalający rozdział pozwalający na ilościowe porównanie otrzymanych frakcji. Na rysunku 9. Z tego powodu do dalszych badań zdecydowano się zastosować właśnie tę pochodną styrenu – fSt-4.

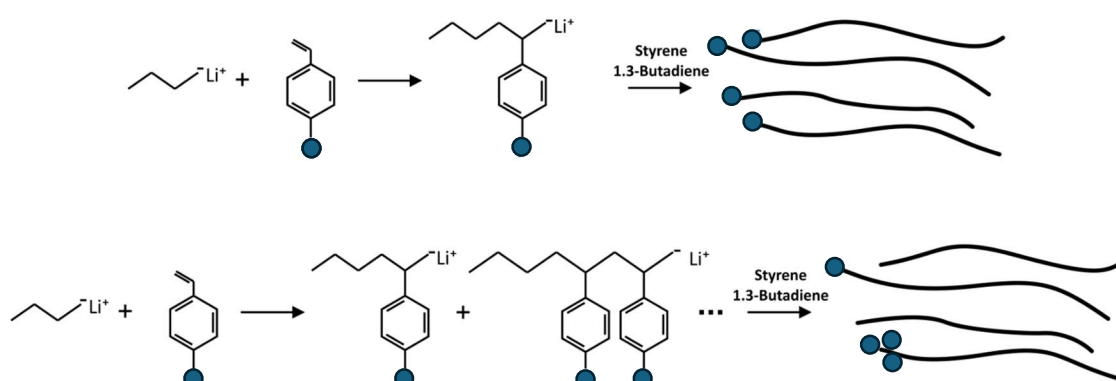
4.2. Wydajność α -funkcjonalizacji z wykorzystaniem pre-inicjatora z pochodnej f-St-4

W celu określenia wydajności α -funkcjonalizacji wykonano badania otrzymywanej mieszaniny poreakcyjnej z wykorzystaniem metody HPLC-GPC, w celu rozdzielenia frakcji oligomerycznych fSt-4 oraz pozostałych po reakcji modyfikatora polarnego i rozpuszczalnika, które mają kilkukrotnie niższe masy molowe. Przyjęto, że

dla mieszaniny równomolowej inicjatora z monomerem funkcyjnym, gdzie ilość centrów aktywnych w polimeryzacji anionowej jest równa ilości moli inicjatora, a wydajność funkcjonalizacji alfa α_{Fx} jest równa:

$$\alpha_{Fx} = N_{1fSt} + \frac{N_{2fSt}}{2} + \frac{N_{3fSt}}{3} + \frac{N_{4fSt}}{4} \dots \quad (3)$$

Gdzie, N_{1fSt} , N_{2fSt} , N_{3fSt} , N_{4fSt} stanowią oligomery fSt-4 o stopniu polimeryzacji większym o jeden. Schematycznie można zobrazować tą sytuację jak na rysunku 10,



Rysunek 10. Schematyczne przedstawienie zmniejszenia wydajności α -funkcjonalizacji z wykorzystaniem pochodnej styrenu w miarę wzrostu udziału struktur oligomerycznych w pre-inicjatorach.

W miarę przereagowania fSt-4 na rzecz wydłużania się oligomeru, a nie przyłączania się do cząsteczek inicjatora maleje ilość łańcuchów rozpoczynających się od grupy funkcyjnej. Ilościowy udział grup funkcyjnych będzie jednakowy we wszystkich wypadkach, ale ilość łańcuchów posiadających zdolność do oddziaływania z wypełniaczami w mieszaninie gumowej będzie ograniczana.

Ze względu, że w próbkach obserwuje się niepełny rozdział frakcji zwłaszcza w przypadku trimerów i tetramerów fSt-4 analizę tą należy traktować tę jako porównawczą, półilościową. Uzyskiwany podział zazwyczaj jednak jest wystarczający do oszacowania udziału poszczególnych frakcji oligomerycznych i ocenę skuteczności α -funkcjonalizacji.

4.3. Dobór warunków syntezy pre-inicjatorów w procesie prowadzonym okresowo

Syntezy wszystkich pre-inicjatorów w procesach okresowych wykonano w reaktorach butelkowych o pojemności 250 mL wyposażonych w mieszadła magnetyczne. Reakcje były prowadzone w łaźni wodnej w temperaturze pokojowej i podwyższonej oraz w acetonie i ciekłym azocie w temperaturach ujemnych. Przeprowadzono szeroki zakres badań mających na celu określenie optymalnych warunków reakcji otrzymywania pre-inicjatora fSt-4. Podczas badań określono optymalne parametry syntezy takie jak: czas reakcji, znaczenie stopnia agregacji inicjatora metaloorganicznego, temperatura reakcji, kolejność dodawania reagentów, wpływ różnych modyfikatorów polarnych oraz ich stężenia. Przeprowadzone badania realizowane w procesie okresowym pozwoliły na określenie optymalnych warunków syntezy pre-inicjatora oraz stanowiły podstawę do dalszej części badań w procesie ciągłym.

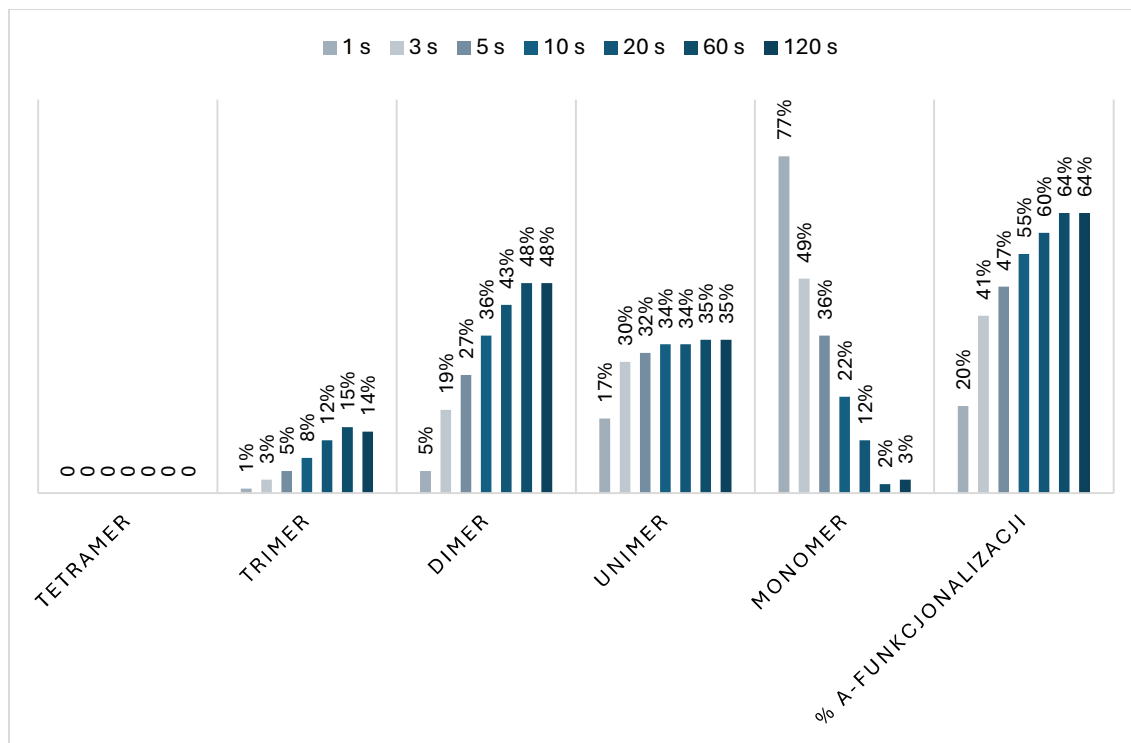
4.3.1. Określenie czasu reakcji potrzebnego do utworzenia pre-inicjatora w obecności modyfikatorów polarnych

Określenie czasu reakcji potrzebnego dla uzyskania maksymalnej wydajności jest jednym z kluczowych parametrów do dalszej optymalizacji oraz implementacji procesu w większej skali. Szczególnie istotne jest to z punktu widzenia późniejszego przeniesienia procesu do procesu ciągłego, w których pre-inicjator ma być tworzony bezpośrednio przed inicjacją polimeryzacji anionowej w układzie przypominającym reaktor rurowy. Czas reakcji jest w tym wypadku ograniczony przez objętość podawanych roztworów reagentów oraz samego układu. Z tego względu pożądane jest pełne przereagowanie w jak najkrótszym czasie, aby ograniczyć potrzebę ingerencji w istniejącą instalację ograniczając tym samym koszty inwestycyjne potencjalnej implementacji w skali przemysłowej.

Zsyntezowano układy pre-inicjatorów z wykorzystaniem modyfikatora polarnego DTHFP w stosunku 3:1 względem inicjatora n-butyrolitu, fSt-4 dodawano w ilości równomolowej, przyjmując kolejność dodawania reagentów:



Reakcje prowadzone były w temperaturze pokojowej, gdzie przebadano różne czasy reakcji od 1 do 120 sekund.



Rysunek 11. Porównanie frakcji oligomerycznych powstałych w zależności od czasu reakcji tworzenia pre-inicjatorów z pochodnej styrenu fSt-4 z wykorzystaniem modyfikatora polarnego *DTHFP*.

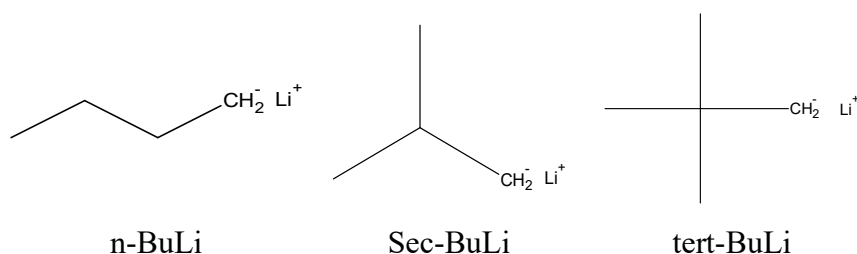
Wykazano, że w przypadku reakcji tworzenia pre-inicjatora w obecności *DTHFP* w stosunku 3:1 względem moli inicjatora w temperaturze pokojowej wymagany jest czas reakcji minimum jednej minuty, aby ponad 97% monomeru przereagowało. W miarę wzrostu konwersji, spadku udziału nieprzereagowanego monomeru, zmieniają się ilości oligomerycznych frakcji dimerów i trimerów (rysunek 11). Ilość unimerów cząsteczek funkcjonalizatora zainicjowanych butylolitem wynosi około 33% i pozostaje na tym poziomie do niemal pełnej konwersji. Widać, że proces inicjacji nie zachodzi jednocześnie wobec wszystkich cząsteczek monomeru, co skutkuje wzrostem długości łańcucha oligomerów fSt-4.

4.3.2. Określenie znaczenia stopnia agregacji inicjatora w tworzeniu pre-inicjatorów z fSt-4

W celu weryfikacji hipotezy badawczej, mówiącej, że w badanych układach jednym z głównych czynników warunkujących powstanie oligomerów pochodnej styrenu będzie agregacja cząsteczek inicjatora w rozpuszczalniku niepolarnym przeprowadzono badania z różnymi izomerami butylolitu. Na podstawie doniesień literaturowych izomery te charakteryzują się różnym stopniem agregacji w heksanie. Obecność niezagregowanych cząsteczek inicjatora powinna umożliwić jednoczesną inicjację wszystkich cząsteczek monomeru jednocześnie. Przeprowadzono badania z wykorzystaniem trzech różnych pochodnych inicjatora, n-butylolitu, sec-butylolitu, tert-butylolitu (rysunek 12).^[89] Stopień agregacji, różnych związków litoorganicznych w rozpuszczalnikach niepolarnych przedstawił Reich ^[90]. Izomery butylolitu można ułożyć w następującym szeregu:



gdzie, w nawiasach zaznaczono typowo przyjmowany przez nie stopień agregacji.



Rysunek 12. Budowa chemiczna pochodnych butylolitu

Wytypowaną pochodną styrenu, fSt-4, przebadano w układach z wykorzystaniem trzech różnych izomerów butylolitu w celu określenia wpływu stopnia agregacji inicjatora I* na formowanie się pre-inicjatorów, przeprowadzono syntezy w warunkach podanych w tabeli 4.

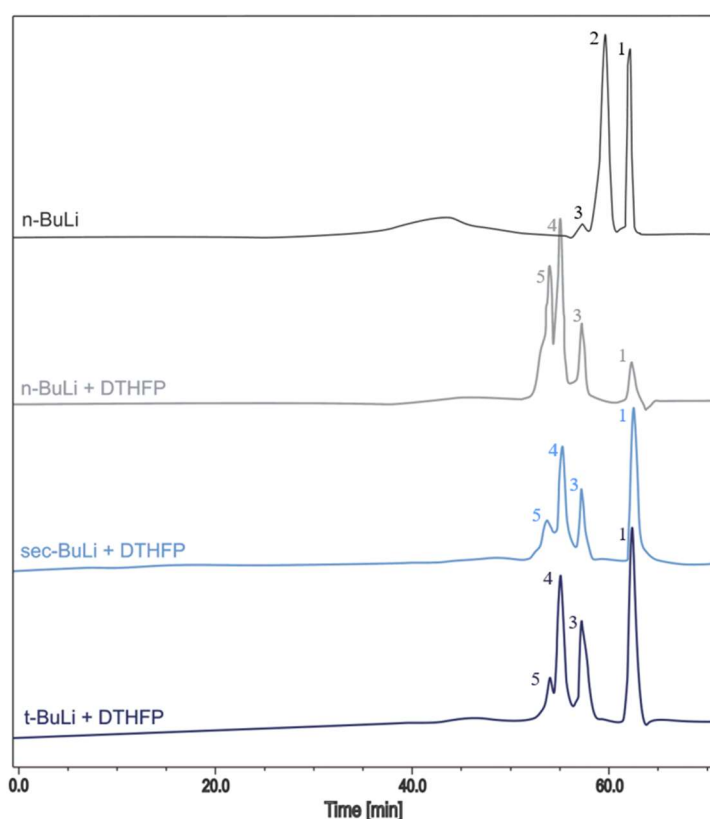
Porównano wpływ budowy inicjatorów oraz ich tendencji do tworzenia agregatów w rozpuszczalniku niepolarnym jakim był heksan na formowanie się pre-inicjatorów z fSt-4. Dodatkowo określono wpływ dodatku modyfikatora polarnego DTHFP, mającego za zadanie przyspieszenie procesu inicjacji przesuwając równowagę jonową w kierunku wolnych par jonowych za sprawą jego zdolności do tworzenia kompleksu elektrodonorowego z kationem inicjatora. Jeżeli był stosowany dodatek modyfikatora polarnego to wykorzystano stosunek molowy DTHFP do inicjatora 3:1. Reakcje te miały również odwzorować dwie sytuacje. Modyfikator polarny zostaje dodany dopiero na etapie polimeryzacji bezpośrednie do mieszaniny polimeryzacyjnej w reaktorze, a pre-inicjator tworzony jest przed właściwym procesem bez jego udziału przez zmieszanie odpowiednich ilości n-butyrolitu z fSt-4 w heksanie. W drugim przypadku, modyfikator polarny stosowany jest bezpośrednio w syntezie pre-inicjatorów. Do roztworu DTHFP w heksanie dodawano odpowiedni izomer butyrolitu, w celu rozbicia agregatów, jakie na podstawie doniesień literaturowych, tworzy inicjator w heksanie. Miało to miejsce jeszcze przed dodaniem monomeru funkcyjnego fSt-4. Zastosowane w badaniach stosunki molowe substancji zostały przedstawione w tabeli 4. W przypadku zmieszania kolejnych izomerów butyrolitu z DTHFP pojawiało się pomarańczowe zabarwienie i zwiększało się zmętnienie roztworu w miarę wzrostu rozgałęzienia izomerów inicjatora.

Tabela 4. Warunki syntezy pre-inicjatora z różnymi izomerami butyrolitu.

Warunki syntezy pre-inicjatora						
Oznaczenie próbki	Inicjator	Rozpuszczalnik	I* [mol]	DTHFP [mol]	f-St_4 [mol]	Czas reakcji [min]
fSt-4_a	n-BuLi	Heksan	1	0	1	5
fSt-4_b	n-BuLi + DTHFP	Heksan	1	3	1	5
fSt-4_c	sec-BuLi + DTHFP	Heksan	1	3	1	5
fSt-4_d	tert-BuLi + DTHFP	Heksan	1	3	1	5

Wszystkie mieszaniny reakcyjne po dodaniu fSt-4 przyjmowały intensywnie czerwoną barwę, a roztwór stawał się klarowny. We wszystkich przypadkach zastosowano czas reakcji równy 5 minut, który odpowiada możliwemu do uzyskania czasowi przebywania na przemysłowej instalacji polimeryzacji ciągłej bez jej znaczącej

modyfikacji. Przez czas przebywania rozumiany jest tu czas potrzebny, aby roztwór od miejsca wymieszania składników reakcji dotarł do pierwszego reaktora w baterii instalacji polimeryzacji ciągłej. Po upływie przewidzianego czasu reakcja była terminowana przez dodanie nadmiaru molowego alkoholu izopropylowego względem

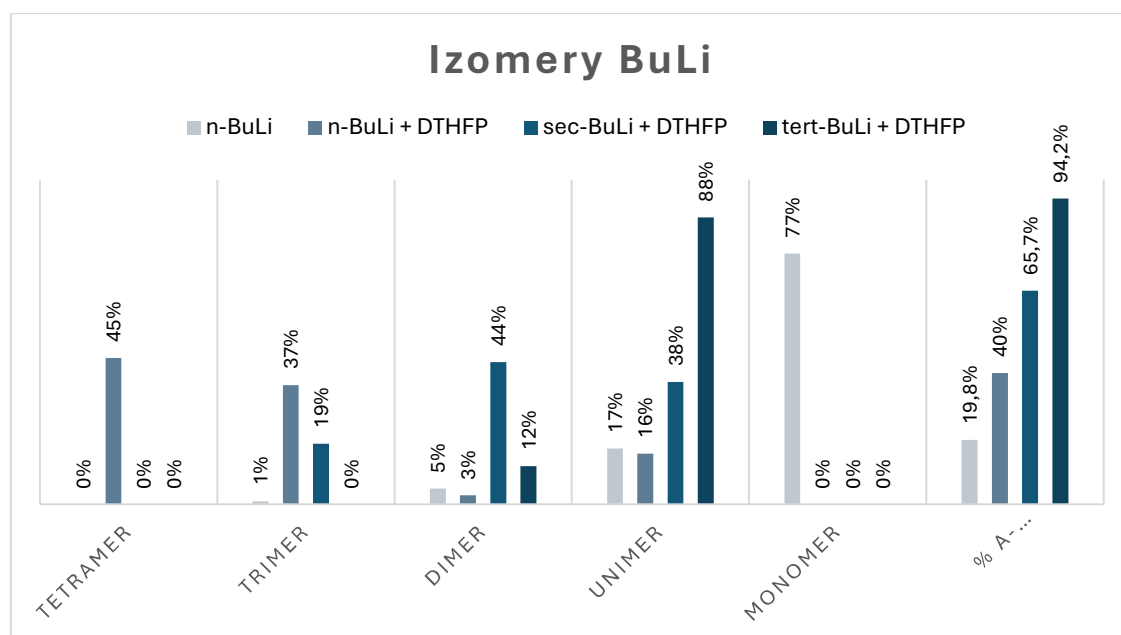


Rysunek 13. Elugramy HPLC-GPC próbek pre-inicjatorów otrzymanych z wykorzystaniem różnych izomerów BuLi. Identyfikacja sygnałów: 1 – niskocząsteczkowe zanieczyszczenia poprocesowe, 2 – nieprzereagowany fSt-4, 3 – unimery, 4 – dimery, 5 – trimery

inicjatora. Otrzymana mieszanina poreakcyjna była suszona przedmuchem azotu w temperaturze pokojowej, aby ograniczyć możliwość wystąpienia reakcji ubocznych spowodowanych podwyższoną temperaturą. Bezpośrednio po odparowaniu rozpuszczalnika próbka, która przyjmowała postać kruchego, stałego materiału, została poddana analizie HPLC-GPC w celu określenia udziału powstałych frakcji oligomerycznych. Wyniki tej analizy przedstawiono na elugramach - rysunek 13. Sygnał 1 pochodzi najprawdopodobniej od zastosowanego modyfikatora polarnego oraz

resztkowych ilości rozpuszczalnika, które mogły pozostać po etapie suszenia próbki. Masa cząsteczkowa dla tego sygnału wynosiła około 100 g/mol, co jest wartością zdecydowanie niższą niż masa monomeru (335,7 g/mol). W przypadku próbki fSt-4_a pojawia się dodatkowy sygnał (sygnał 2) o podobnej masie, natomiast sygnał 3 odpowiada frakcji unimerycznej, której masa cząsteczkowa odpowiada sumie masy pojedynczego monomeru oraz reszty butylowej pochodzącej od inicjatora. Dla sygnałów odpowiadających frakcjom trimerów i tetramerów często obserwowano znaczące nakładanie się sygnałów, co uniemożliwia ich rozdzielenie. W takich przypadkach analizowane frakcje są podzielone na zakresy lub jeżeli nie widać podziału to rozpatrywane są łącznie jako suma sygnałów odpowiadających danym strukturom oligomerycznym.

Wśród przebadanych układów widać wyraźną poprawę wydajności α -funkcjonalizacji (rysunek 14.) wraz ze spadkiem stopnia agregacji bardziej rozgałęzionych izomerów inicjatora, butylolitu. Eksperyment potwierdził postawioną hipotezę i unaoczniał konieczność ograniczenia stopnia asocjacji cząsteczek inicjatora w heksanie w celu osiągnięcia równoczesnej inicjacji wszystkich cząsteczek w mieszaninie reakcyjnej.



Rysunek 14. Udział poszczególnych frakcji oligomerycznych w otrzymanych z wykorzystaniem różnych izomerów BuLi pre-inicjatorach. Porównanie wpływu dodatku modyfikatora polarnego DTHFP.

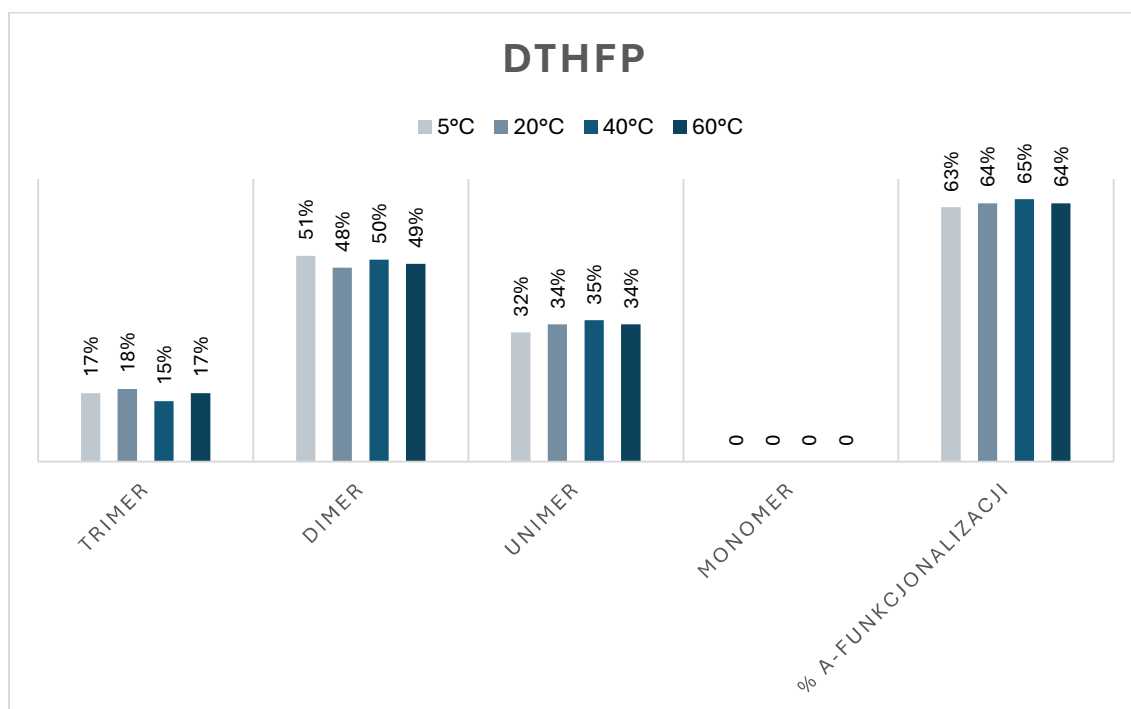
Zastosowanie tert-butyloplitu pozwalało na osiągnięcie wysokiej wydajności α -funkcjonalizacji z wykorzystaniem układu równomolowego inicjatora do związku funkcyjnego. Jednakże zamiana komercyjnie stosowanego n-butyloplitu na izomer tert- jest ekonomicznie nieuzasadniona. Wyniki przedstawione na rysunku 14 wyraźnie wskazują na potrzebę zastosowania modyfikatora polarnego w syntezie pre-inicjatorów z fSt-4. Powodem jest bardzo niska wydajności reakcji w wypadku układu niemodyfikowanego (77% monomerów nieprzereagowanych). Dodatek modyfikatora polarnego DTHFP pozwolił na osiągnięcie zadowalającej poprawy szybkości reakcji umożliwiając pełne przereagowanie monomeru w czasie 5 minut.

4.3.3. Wpływ temperatury reakcji na tworzenie preinicjatorów z fSt-4

Temperatura ma istotny wpływ na przebieg reakcji chemicznych. Znalezienie optymalnych warunków wydaje się szczególnie interesujący w przypadku reakcji, w której rozpatrujemy konkurencję pomiędzy szybkością zachodzenia reakcji inicjacji i propagacji już zainicjowanych cząsteczek fSt-4. W badaniach wpływu temperatury na syntezę pre-inicjatorów wykorzystano dwa układy, w których składy wchodziły dwa modyfikatory polarne: DTHFP lub TMEDA. Temperatura prowadzenia reakcji odgrywa podwójną rolę. z jednej strony wpływa na kinetykę reakcji oraz stabilność aktywnych centrów, z drugiej zaś może zmieniać sposób interakcji między modyfikatorami, a centrum aktywnym. Analiza wpływu temperatury na reakcję przeprowadzoną w zakresie od 5°C do 60°C miała na celu określenie optymalnych warunków syntezy, które zapewniają wysoką wydajność inicjacji przy ograniczeniu stopnia polimeryzacji w otrzymywanych pre-inicjatorów. Reakcje były przygotowane zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 4.3.2, ale reaktory butelkowe z rozpuszczalnikiem i odpowiednią ilością modyfikatora polarnego były termostatowane w łaźni wodnej o odpowiedniej temperaturze przez godzinę przed dodaniem fSt-4 i inicjatora.

Porównanie układów opartych o dwa różne modyfikatory polarne, DTHFP i TMEDA, pozwoliło na zbadanie różnic w ich oddziaływaniu z centrami aktywnymi oraz na ocenę wpływu temperatury na mechanizm reakcji. Modyfikatory polarne zastosowano w stosunkach molowym 3:1 względem n-BuLi, a czas reakcji dla wszystkich reakcji wynosił 2 minuty. Zaobserwowano znaczące różnice w kinetyce reakcji. Zastosowanie DTHFP, nawet w obniżonej do 5°C temperaturze, prowadziło do pełnej konwersji w przewidzianym w czasie, wolny monomer nie występował

w analizowanych próbkach. W wypadku TMEDA konwersja w temperaturze 5°C osiągnęła zaledwie 57%. Niezależnie od zastosowanej temperatury prowadzenia procesu udział poszczególnych struktur oligomerycznych był zbliżony zarówno w przypadku zastosowanie DTHFP jak i TMEDA. Pozwala to sądzić, że w wypadku tych układów temperatura nie ma kluczowego wpływu na proces inicjacji i udział poszczególnych struktur oligomerycznych w obrębie zastosowanych dwóch układów reakcyjnych jest taki sam. Udziały powstających oligomerów są tutaj zdefiniowane przez rodzaj użytego modyfikator polarnego, a nie temperaturę reakcji.

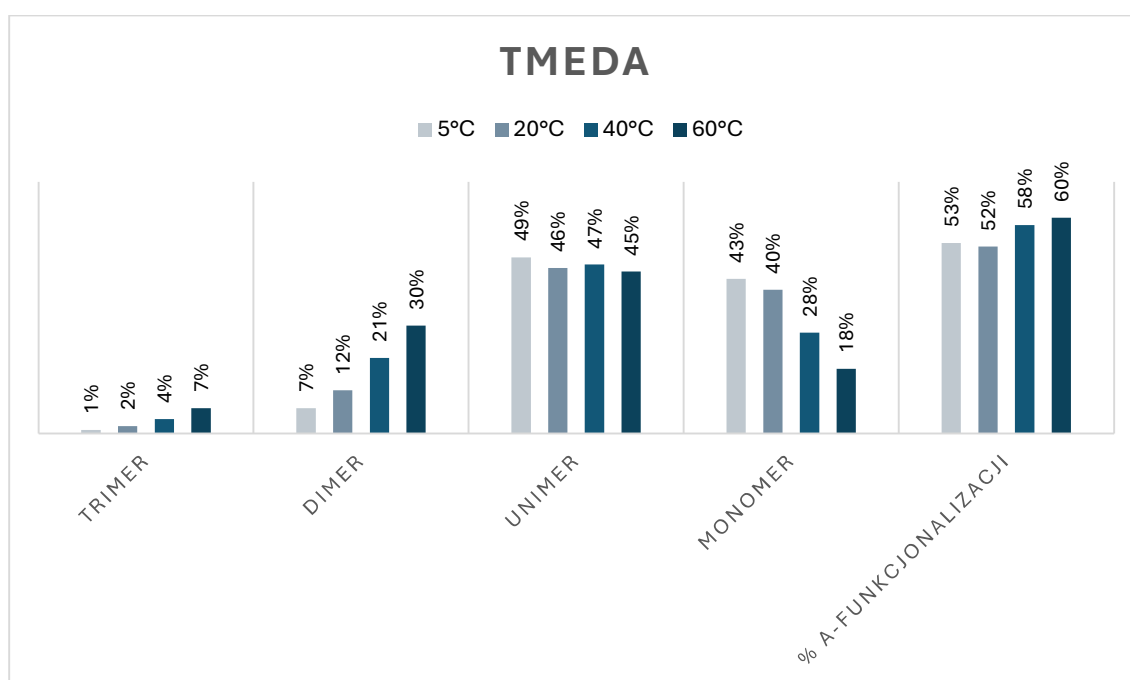


Rysunek 15. Wpływ temperatury na rozkład oligomerów fSt-4 w reakcji tworzenia pre-inicjatorów z użyciem modyfikatora polarnego DTHFP.

Warto zwrócić szczególną uwagę na uzyskaną wydajność reakcji tworzenia pre-inicjatora z użyciem n-BuLi w obecności modyfikatora polarnego DTHFP (rysunek 15.) w temperaturze pokojowej. W warunkach tych osiągnięto znacznie wyższą efektywność α -funkcjonalizacji, aż o 24 punkty procentowe w porównaniu do analogicznej reakcji opisanej we wcześniejszym eksperymencie z wykorzystaniem różnych izomerów butylolitu. Jedyną istotną różnicą pomiędzy tymi układami reakcyjnymi było stężenie zastosowanego do sporządzenia roztworu n-butyrolitu surowca: 2.5 M w aktualnym badaniu wobec 1.6 M w poprzednim. W obu przypadkach surowiec pochodził od tego samego dostawcy, firmy Sigma-Aldrich. Ze względu na zaobserwowaną zależność, jak również w celu zminimalizowania ryzyka zmienności wynikającej z jakości lub stężenia

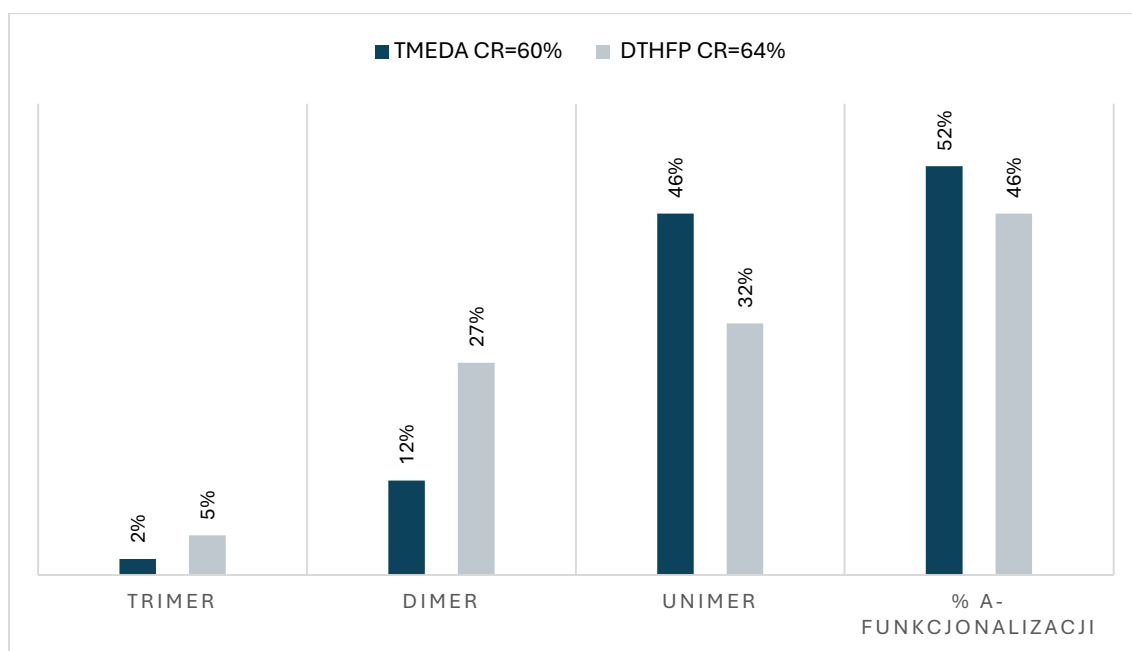
surowców, do dalszych badań zdecydowano się wykorzystywać wyłącznie 2.5 M roztwór n-butyrolitu. Pozwoliło to na ujednolicenie warunków reakcji oraz zwiększenie powtarzalności uzyskiwanych wyników w kolejnych etapach eksperymentów.

Dla układu modyfikowanego TMEDA obserwuje się, że nawet w próbkach osiągających niski stopień przereagowania udział unimerów jest na zbliżonym poziomie. Natomiast dłuższe frakcje przyrastają wraz ze wzrostem stopnia przereagowania fSt-4. Eksperymenty z TMEDA, wyniki przedstawione na rysunku 16, osiągały większy udział pożądanej frakcji unimerycznej niż w wypadku DTHFP.



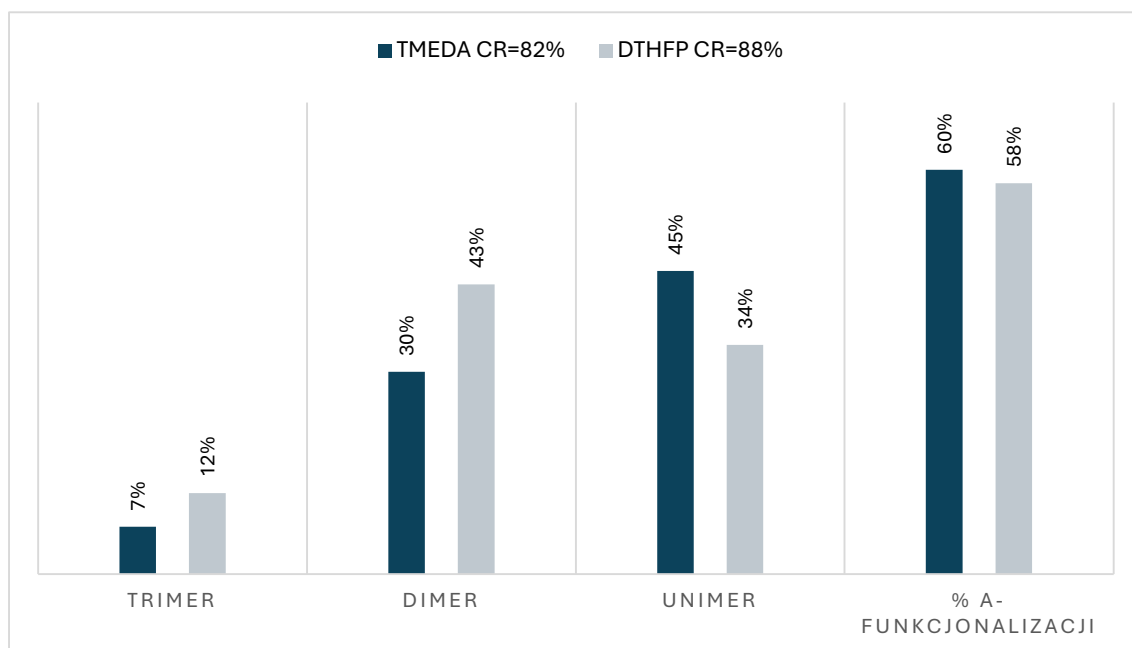
Rysunek 16. Wpływ temperatury na rozkład oligomerów fSt-4 w reakcji tworzenia pre-inicjatorów z użyciem modyfikatora polarnego TMEDA.

Na rysunkach 17 i 18 zestawiono wyniki eksperymentu, w którym porównywano udział frakcji oligomerycznych w układach z TMEDA i DTHFP na zbliżonym poziomie konwersji (CR) monomeru fSt-4, pozwala to na bezpośrednie porównanie wydajności na zbliżonym etapie reakcji. W obu przypadkach widać, że poziom unimerów ustala się na określonym poziomie, a wraz ze wzrostem konwersji przyrasta udział dimerów i trimerów. Na obu poziomach przereagowania fSt-4 obserwowano większy udział



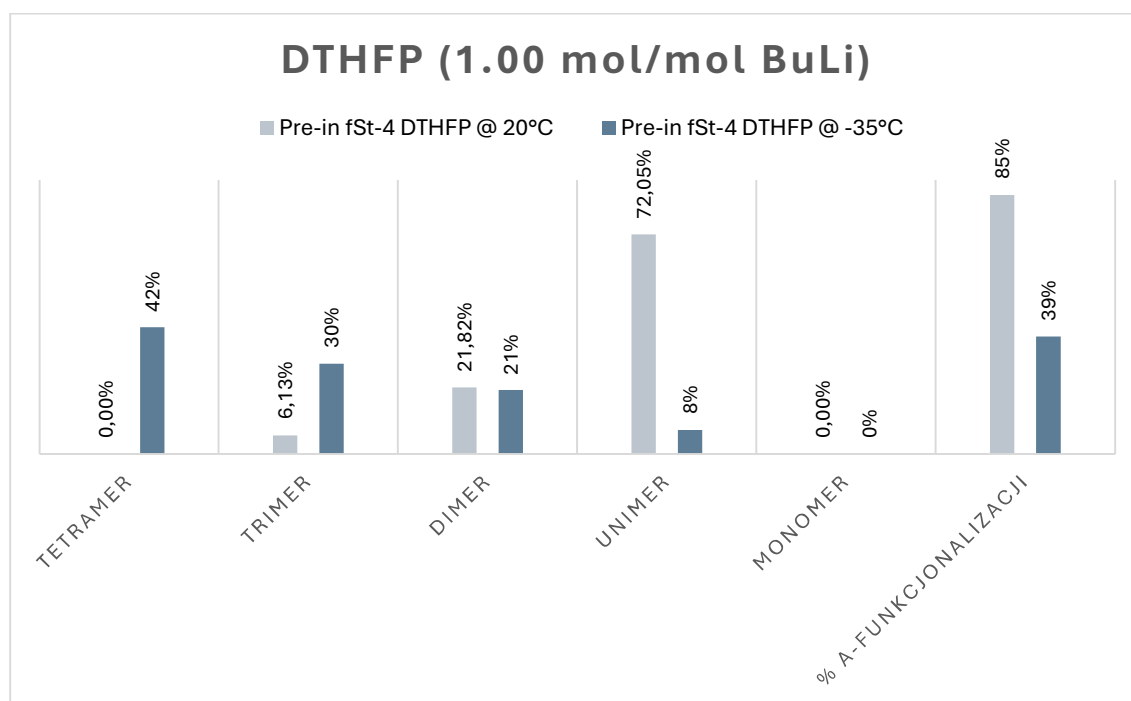
Rysunek 17. Porównanie wpływu modyfikatorów TMEDA i DTHFP na rozkład produktów reakcji tworzenia pre-inicjatora fSt-4 oraz wydajności α -funkcjonalizacji w próbkach o zbliżonej konwersji monomerów ok. 60%.

unimerów w przypadku zastosowania TMEDA. Różnice w wydajności α -funkcjonalizacji nie są duże i zawierają się w tym wypadku w przedziale 2-6 punktów procentowych. Pozwala to na branie pod uwagę obu układów do dalszej optymalizacji reakcji tworzenia pre-inicjatorów.



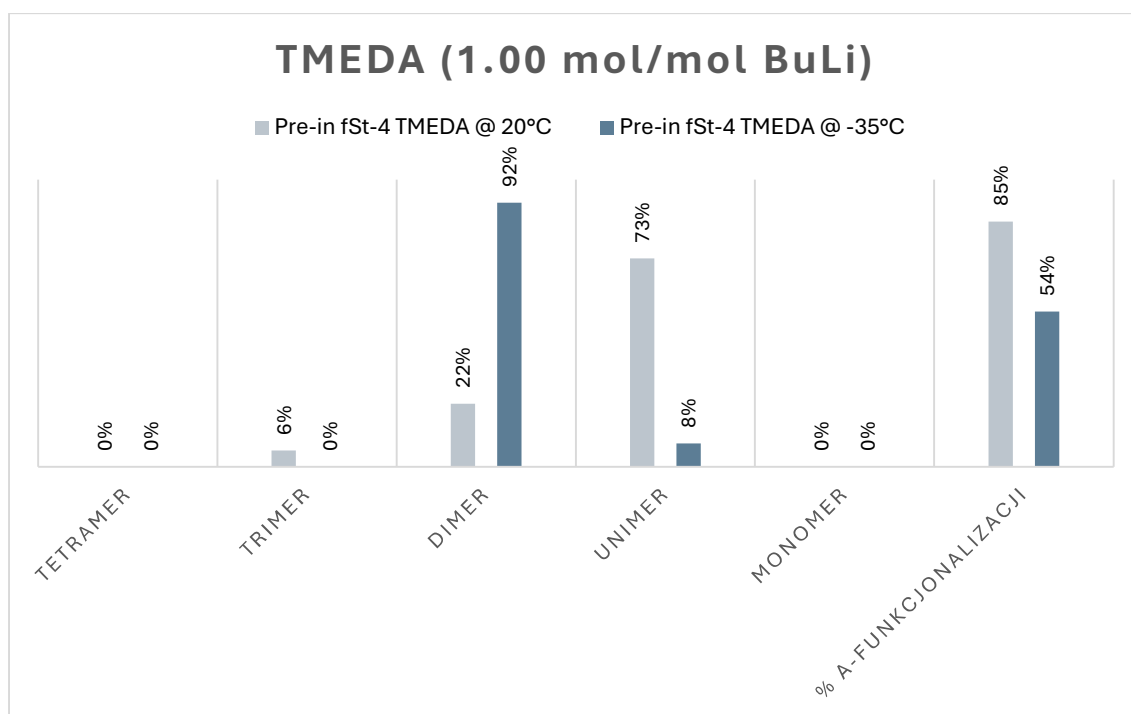
Rysunek 18. Porównanie wpływu modyfikatorów TMEDA i DTHFP na rozkład produktów reakcji tworzenia pre-inicjatora fSt-4 oraz wydajności α -funkcjonalizacji w próbkach o zbliżonej konwersji monomerów ok. 85%.

Dodatkowo przeprowadzono badanie mające na celu sprawdzenie bardziej znaczącego wpływu obniżenia temperatury prowadzenia procesu na formowanie się oligomerów pre-inicjatora. Wykorzystano w tym celu łącznie aceton-ciekły azot i obniżono temperaturę reakcji do -35°C , aby sprawdzić zachowanie się układu w skrajnych warunkach. Jako punkt odniesienia przeprowadzono drugą reakcję w temperaturze 20°C . Zastosowano dozowanie substratów dające wyższą wydajność α -funkcjonalizacji opisane szerzej w rozdziale 4.3.4.. W przypadku obu modyfikatorów (DTHFP, TMEDA) ich stosunek molowy do inicjatora n-BuLi wynosił 1.00 mol/mol. Czas reakcji wydłużono do 20 minut aby umożliwić osiągnięcie pełnej konwersji monomeru. Wyniki analizy HPLC-GPC przedstawiono na rysunkach 19 i 20.



Rysunek 19. Wpływ obniżonej temperatury reakcji na powstawanie frakcji oligomerycznych w obecności modyfikatora polarnego DTHFP.

W obu przypadkach stwierdzono znaczne pogorszenie wydajności α -funkcjonalizacji w przypadku obniżenia temperatury reakcji do -35°C . Niższa temperatura zdaje się ograniczać zdolność do jednoczesnej inicjacji wszystkich cząsteczek fSt-4 i prowadzi do powstania dłuższych oligomerów.



Rysunek 20. Wpływ obniżonej temperatury reakcji na powstawanie frakcji oligomerycznych w obecności modyfikatora polarnego TMEDA.

Przeprowadzone eksperymenty wskazują na możliwość uzyskania optymalnych porównywalnych wyników w badanym zakresie temperatur (5-60°C). Dalsze obniżanie temperatury faworyzuje reakcję propagacji zwiększając udział dłuższych frakcji oligomerycznych prowadząc do pogorszenia wydajności α -funkcjonalizacji.

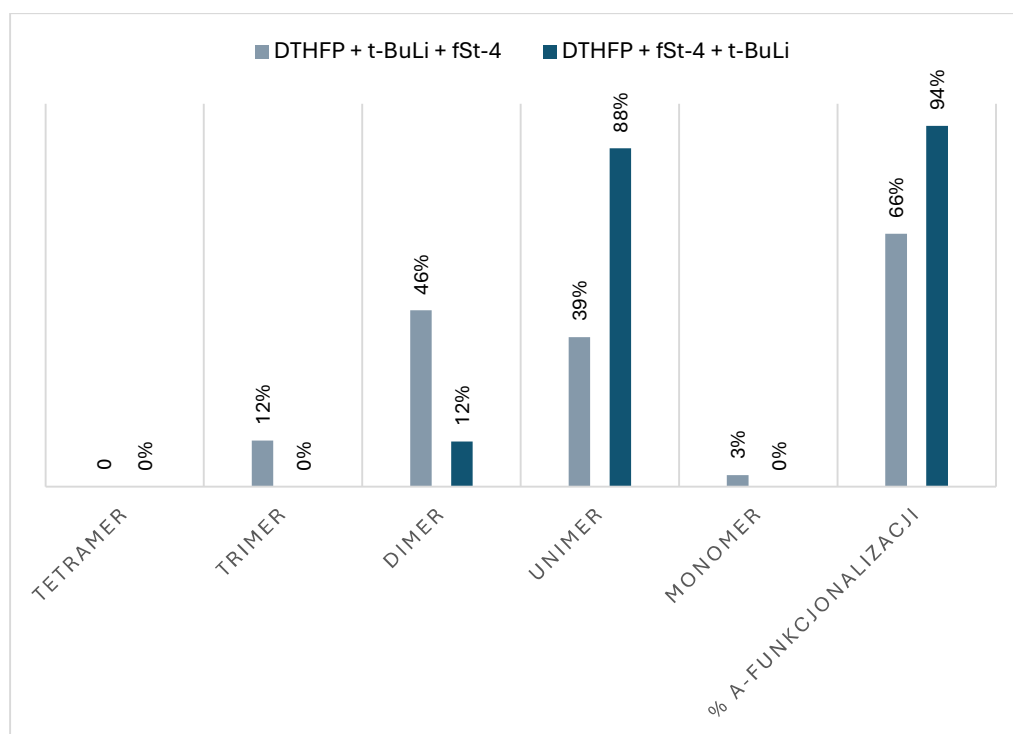
4.3.4. Wpływ kolejności dodawania składników do mieszaniny reakcyjnej w syntezie pre-inicjatorów fSt-4

Podczas przeprowadzania reakcji z różnymi izomerami butylolitu stwierdzono, że w miarę wzrostu rozgałęzienia inicjatora po zmieszaniu go z modyfikatorem DTHFP występuje coraz silniejszy efekt egzotermiczny, a w wypadku zastosowania tert-butylolitu zaobserwowano powstawanie białego osadu, który najprawdopodobniej był kompleksem DTHFP i inicjatora. Natychmiast po dodaniu fSt-4 roztwór stawał się klarowny i przyjmował intensywnie czerwoną barwę. Ciepło pojawia się najprawdopodobniej na skutek reakcji kompleksowania atomu litu przez modyfikator polarny.^[91, 92, 89] Dokładna wartość efektu cieplnego nie została zmierzona. W przypadku zastosowania sec-butylolitu biały osad formował się wolniej i powstawało go wyraźnie mniej przed inicjacją monomeru, a w przypadku izomeru liniowego osadu nie

obserwowano. Sytuacja ta wskazuje na większą dostępność kationu w przypadku izomerów o większym rozgałęzieniu członu alkilowego. Jednakże tworzenie się osadu, spowodowało pojawienie się wątpliwości dotyczących efektywności wykorzystania układu heterogenicznego zarówno ze względu na dostępność takiej formy inicjatora jak i zastosowania takiego układu w procesie ciągłym gdzie mógłby się odkładać w rurociągach. Przeprowadzono badania, w których porównano pre-inicjatory otrzymywane z różną kolejnością dodawania substancji. Powstający osad był silnie reaktywny i rozkładał się na powietrzu, wykazywał właściwości piroforyczne porównywalne do BuLi. Uniemożliwiło to jego dokładniejszą analizę.

W eksperymencie zastosowano wcześniej opisaną procedurę. Do heksanu dodawano kolejno DTHFP w ilości 3.0 mol/mol inicjatora, inicjator (tert-butylohit) oraz fSt-4 w ilości 1.0 mol/mol inicjatora. Osad powstający po zmieszaniu DTHFP z inicjatorem zanika zaraz po dodaniu fSt-4. W kolejnym badaniu odwrócono kolejność dodawania substancji do mieszaniny i w pierwszych krokach dodano DTHFP i fSt-4, a dopiero później wstrzyknięto inicjator. Wszystkie stosunki molowe zostały zachowane i w obu przypadkach powstały roztwory o intensywnie czerwonej barwie typowej dla centrów aktywnych tworzonych z wykorzystaniem pochodnej fSt-4.

Otrzymane wyniki (rysunek 21) wyraźnie pokazują większą wydajność α -funkcjonalizacji w wypadku wcześniejszego zmieszania pochodnej styrenu z modyfikatorem, niż w wypadku mieszania inicjatora z DTHFP. Uzyskane wyniki sugerują, że wytrącenie osadu po utworzeniu kompleksu modyfikatora z kationem może skutkować ograniczeniem dostępności inicjatora i prowadzi do powstania dłuższych oligomerów fSt-4 i tym samym pogarsza wydajność α -funkcjonalizacji. Sytuacja to może być spowodowana zjawiskiem analogicznym jak w układach niemodyfikowanych. W tym wypadku inicjacja będzie ograniczana nie przez agregację cząsteczek inicjatora, a przez wysoką stabilność kompleksów inicjator-modyfikator.



Rysunek 21. Porównanie udziału powstałych frakcji oligomerycznych w zależności od kolejności dodawania substratów w reakcji tworzenia pre-inicjatorów z pochodnej styrenu fSt-4.

Ze względu na wyższą efektywność układów, w których najpierw zmieszano związek funkcyjny z modyfikatorem, a dopiero następnie z inicjatorem. W kolejnych etapach badań przyjęto taką procedurę jako podstawową. Nie obserwowano też w wypadku zastosowania takiej kolejności wytrącania osadu co pozwala sądzić, że będzie to metoda łatwiejsza do implementacji w procesie ciągłym. Co więcej, wykorzystanie tert-butyloplitu w badanym układzie pozwoliło na ograniczenie powstawania oligomerów, uzyskując, aż 88% unimerów i 12% dimerów co przełożyło się na osiągnięcie wydajności α -funkcjonalizacji na poziomie aż 94%.

4.3.5. Wpływ modyfikatorów z grupy zasad Lewisa (kompleksy σ) na tworzenie preinicjatorów z fSt-4

Związki z grupy zasad Lewisa, jako modyfikatory polarne, odgrywają kluczową rolę w procesach polimeryzacji anionowej, szczególnie w kontrolowaniu właściwości aktywnych centrów reakcyjnych i modyfikowaniu mechanizmów reakcji. Ich zdolność do oddziaływania z kationami metali alkalicznych, takimi jak lit w n-BuLi, umożliwia sterowanie stopniem dysocjacji par jonowych i reaktywnością anionowego centrum

aktywnego oraz mikrostrukturą powstających polimerów. ^[40-43] Przeanalizowano wpływ ośmiu różnych modyfikatorów polarnych:

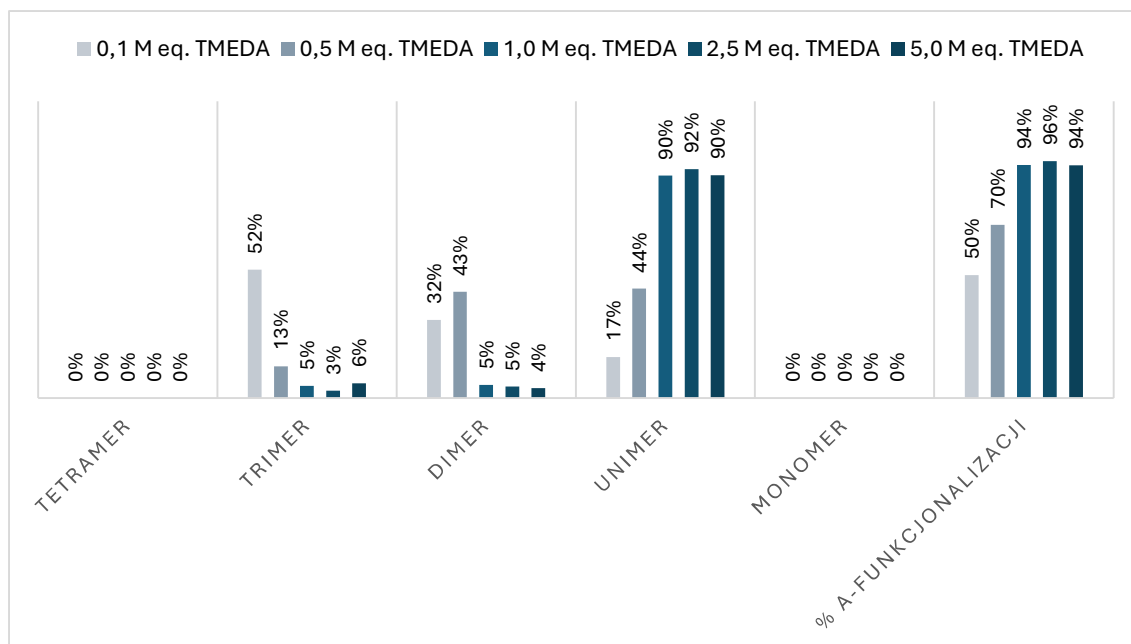
- Eter bis[2-(N,N-dimetyloamino)etylu] (DMEAE),
- 1,4-dimetylopiperazyna (DMPIP),
- 2,2-di(tetrahydrofurylo)propan (DTHFP),
- 2-(etoksyetylo)tetrahydrofuran (ETE),
- N,N,N',N'',N''-Pentametyldietylenotriamina (PMDETA),
- tetrahydrofurfurylo-N,N-dietyloamina (THF-DEA),
- N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiamina (TMEDA),
- tetrahydrofuran (THF).

Każdy z powyższych modyfikatorów został wprowadzony do układu reakcyjnego w różnych stosunkach molowych względem inicjatora n-BuLi (0,1:1, 0,5:1, 1,0:1, 2,5:1 i 5,0:1), Dodatkowo przeprowadzono testy z wykorzystaniem ósmego modyfikatora jakim był tetrahydrofuran (THF) w stosunkach molowych 0,5:1, 1,5:1, 5,0:1. Część związków może być z powodzeniem stosowana w polimeryzacjach SBR, których celem będzie uzyskanie mniejszego udziału procentowego izomerycznych struktur winylowych butadienu. Dla każdego modyfikatora przeprowadzono serię reakcji w temperaturze pokojowej, przy różnym stosunku molowym względem inicjatora. Monomer fSt-4 zawsze był dodawany w stosunku równomolowym względem inicjatora. Czas reakcji wynosił 5 minut. Wszystkie próby prowadzono w warunkach bezwodnych i w atmosferze azotu. Wyniki przedstawiono na wykresach poniżej (rysunki 22-29).

Zastosowanie TMEDA

Zastosowanie modyfikatora polarnego z grupy amin trzeciorzędowych TMEDA prowadziło do uzyskania bardzo dobrych wyników wydajności funkcjonalizacji alfa na poziomie około 94%. Zaobserwowano, że modyfikator ten po zastosowaniu stosunku molowego względem inicjatora 1:1 i większych przyjmował poziom plateau i nie powodował dalszej poprawy wydajności α -funkcjonalizacji w otrzymanych próbkach. w przypadku TMEDA nie obserwowano nieprzereagowanego monomeru w pomiarach HPLC-GPC. Jak widać na rysunku 22, gdy stosowano ilości modyfikatora polarnego

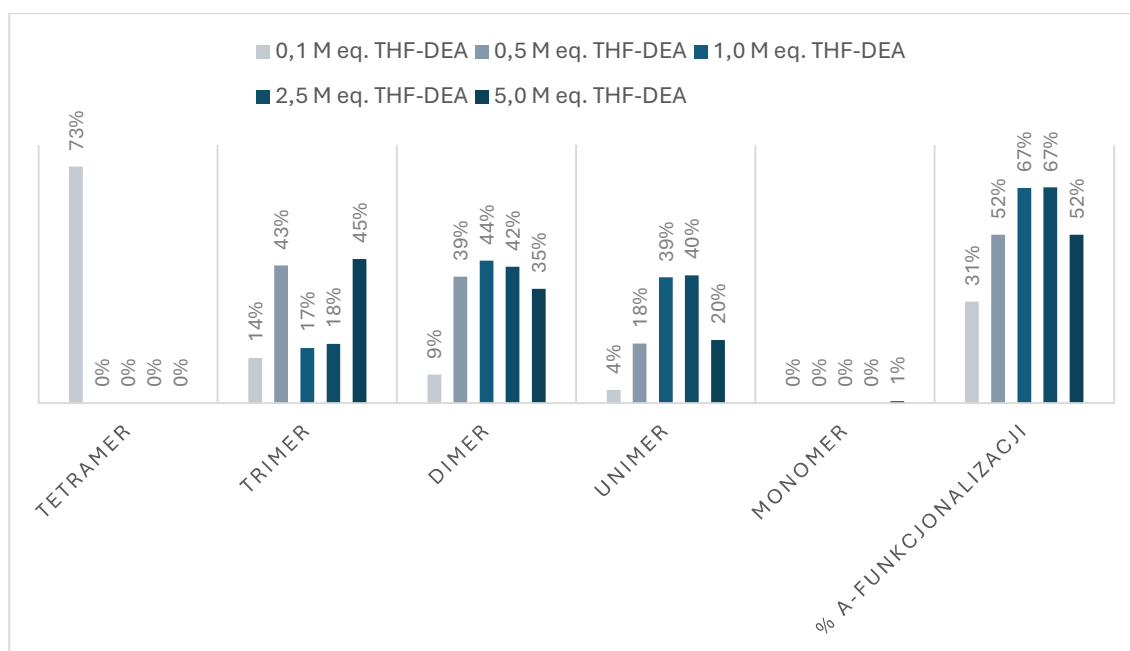
poniżej 0.5 mol/mol n-BuLi znacznie wzrastał udział dłuższych struktur oligomerycznych.



Rysunek 22. Wpływ różnych stosunków molowego TMEDA względem inicjatora (n-BuLi) na tworzenie oligomerów fSt-4 podczas syntezy pre-inicjatorów.

Zastosowanie THF-DEA

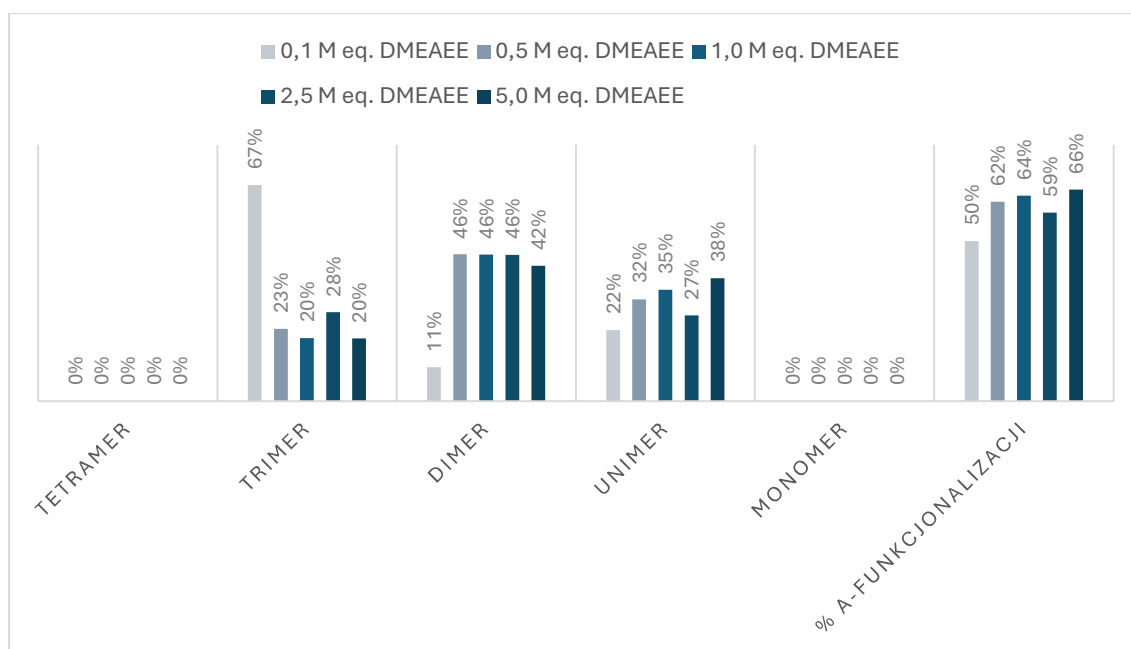
Pochodna tetrahydrofuranu z przyłączonym członem trzeciorzędowej aminy posiada w swej budowie dwa atomy elektrodonorowe, azotu oraz tlenu. w przypadku zastosowania tego związku w tworzeniu się pre-inicjatorów obserwujemy maksimum wydajności dla próbek z wykorzystaniem stosunków molowych 1:1 i 2.5:1. w przypadku zwiększenia stosunku molowego THF-DEA wydajność spada i przyjmuje bardzo zbliżone wyniki dla dozowania 0.5:1. Podczas zastosowania najniższego z badanych stosunków molowych obserwujemy znaczący wzrost udziału dłuższych struktur oligomerycznych, natomiast frakcja unimeryczna stanowiła zaledwie 4%. W badanym zakresie stosunków molowych nie obserwowano nieprzereagowanego monomeru co świadczy o możliwości efektywnego inicjowania fSt-4 w obecności THF-DEA w przeciwieństwie do układu bez modyfikatora. Osiągana wydajność α -funkcjonalizacji dochodzi do maksymalnie 67% przy stosunkach molowym 1.0 i 2.5 mol/mol BuLi.



Rysunek 23. Wpływ różnych stosunków molowego THF-DEA względem inicjatora (n-BuLi) na tworzenie oligomerów fSt-4 podczas syntezy pre-inicjatorów.

Zastosowanie DMEAEE

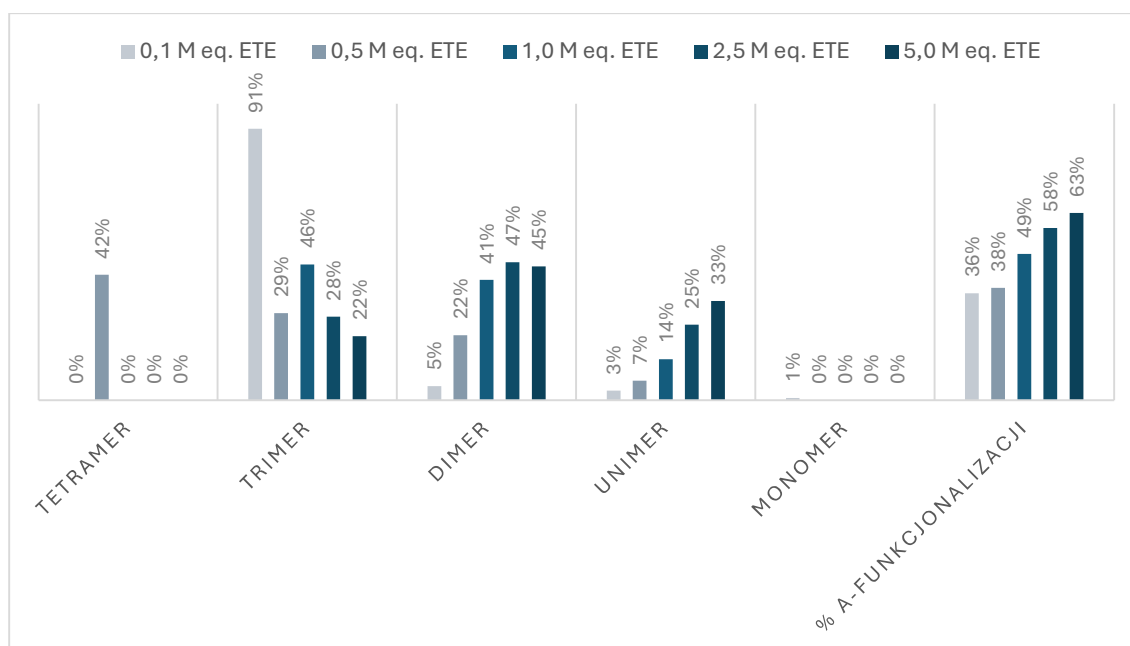
DMEAEE zawiera dwa typy atomów elektrodonorowych: dwa atomy azotu oraz jeden tlenu. Zastosowanie tego związku w polimeryzacji anionowej 1,3-butadienu prowadziło do znacznego wzrostu szybkości propagacji łańcucha oraz cechował się wysoką entalpią interakcji z n-butylolem $\Delta H_{\text{MOD/BuLi}} = -140,2 \text{ kJ/mol}$ dla mieszaniny 0,9 mol/mol BuLi.^[31] W przypadku tworzenia pre-inicjatorów w badanych warunkach zaobserwowano przesunięcie równowagi w kierunku tworzenia się dimerów. Już od wartości 0,5:1 obserwowano zbliżone wyniki wydajności α -funkcjonalizacji (ok. 63%) wraz ze wzrostem stosunku molowego DMEAA/BuLi. Gdy zastosowano stosunek modyfikatora 0,1 mol/mol BuLi otrzymano przeważający udział struktur o wyższym stopniu polimeryzacji, które zostały sklasyfikowane jako tetrametry. Nie obserwowano nieprzereagowanego monomeru w otrzymanych pre-inicjatorach.



Rysunek 24. Wpływ różnych stosunków molowego DMEAEE względem inicjatora (n-BuLi) na tworzenie oligomerów fSt-4 podczas syntezy pre-inicjatorów.

Zastosowanie ETE

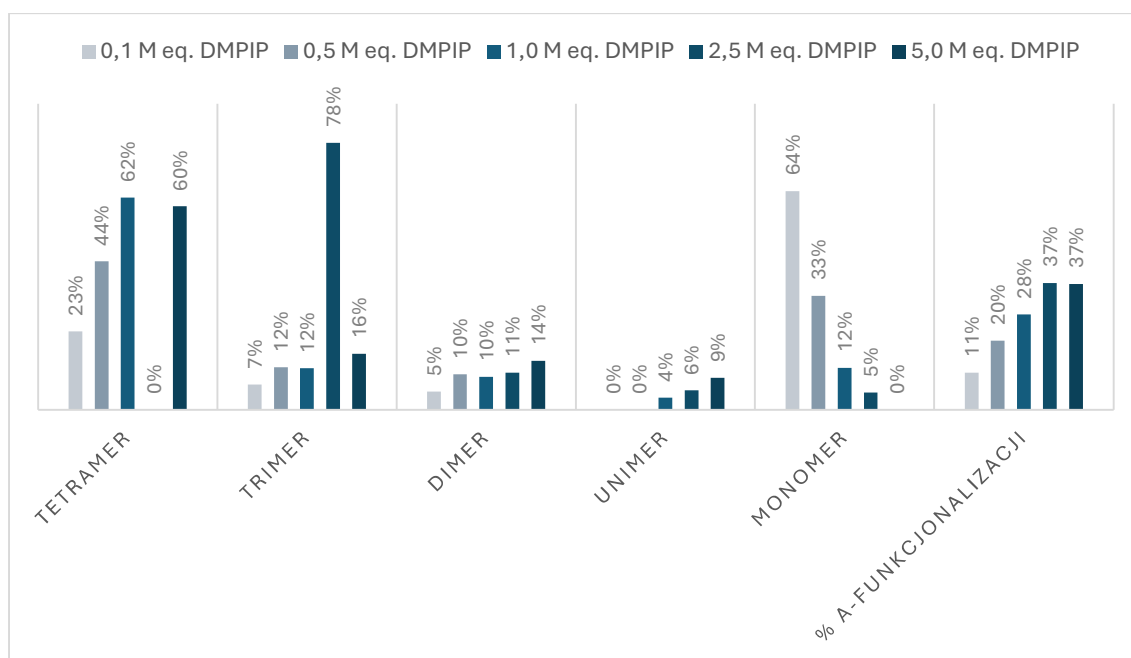
Wykorzystanie ETE do tworzenia pre-inicjatorów z pochodnej styrenu fSt-4 prowadziło do efektywnej inicjacji monomeru nawet przy najniższym stosowanym stosunku molowym (0,1 mol/mol BuLi). W badanym zakresie nie stwierdzono maksimum wydajności jak w przypadku układów z TMEDA, gdzie powyżej stosunku 1:1 wydajność α -funkcjonalizacji była na zbliżonym poziomie. Wyniki zebrane na rysunku 25 wskazują na stopniowy wzrost udziału unimerów wraz ze wzrostem ilości ETE w mieszaninie reakcyjnej. Zdecydowano się na nie zwiększanie zakresu badanych stężeń z braku uzasadnienia ekonomicznego w przypadku tak dużych ilości modyfikatora polarnego biorącego udział w tworzeniu funkcyjnego pre-inicjatora. Interesujące jest niemal zupełne przesunięcie równowagi reakcji w kierunku tworzenia dłuższych oligomerów w wypadku niewielkiego stosunku molowego ETE 0,1 mol/mol BuLi. Układy z wykorzystaniem ETE charakteryzowały się słabą wydajnością rosnącą w badanym przedziale stosunków molowych do maksymalnie 63% (rysunek 25) wydajności α -funkcjonalizacji.



Rysunek 25. Wpływ różnych stosunków molowego ETE względem inicjatora (n-BuLi) na tworzenie oligomerów fSt-4 podczas syntezy pre-inicjatorów.

Zastosowanie DMPIIP

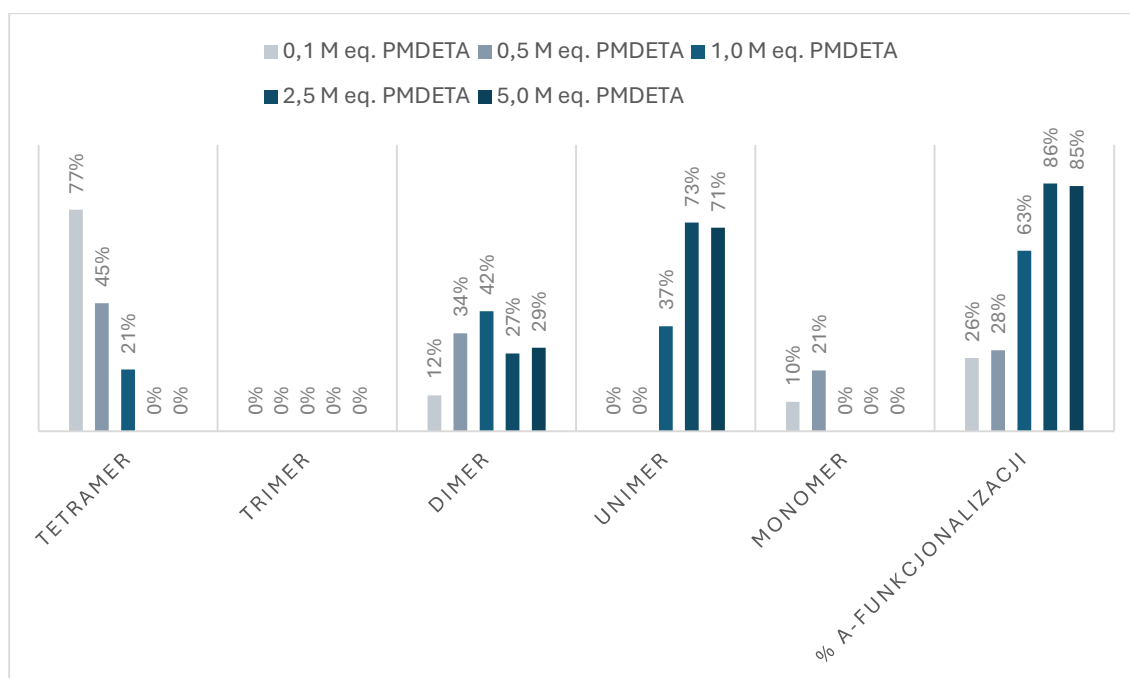
Zastosowanie 1,4-dimetylopiperazyny w tworzeniu pre-inicjatora fSt-4 prowadziło do uzyskania w przeważającej ilości struktur o wyższym stopniu polimeryzacji. Co więcej, jedynie w wypadku zastosowania stosunku molowego modyfikatora względem inicjatora 5,0:1 pochodna styrenu fSt-4 całkowicie przereagowuje. W przypadku próbki z zastosowaniem stosunku 2,5:1 nie udało się rozdzielić frakcji trimeru i tetrametru. W wynikach (rysunek 26) suma tych frakcji jest uwzględniona w kolumnie dotyczącej trimerów fSt-4.



Rysunek 26. Wpływ różnych stosunków molowego DMPiP względem inicjatora (n-BuLi) na tworzenie oligomerów fSt-4 podczas syntezy pre-inicjatorów.

Zastosowanie PMDETA

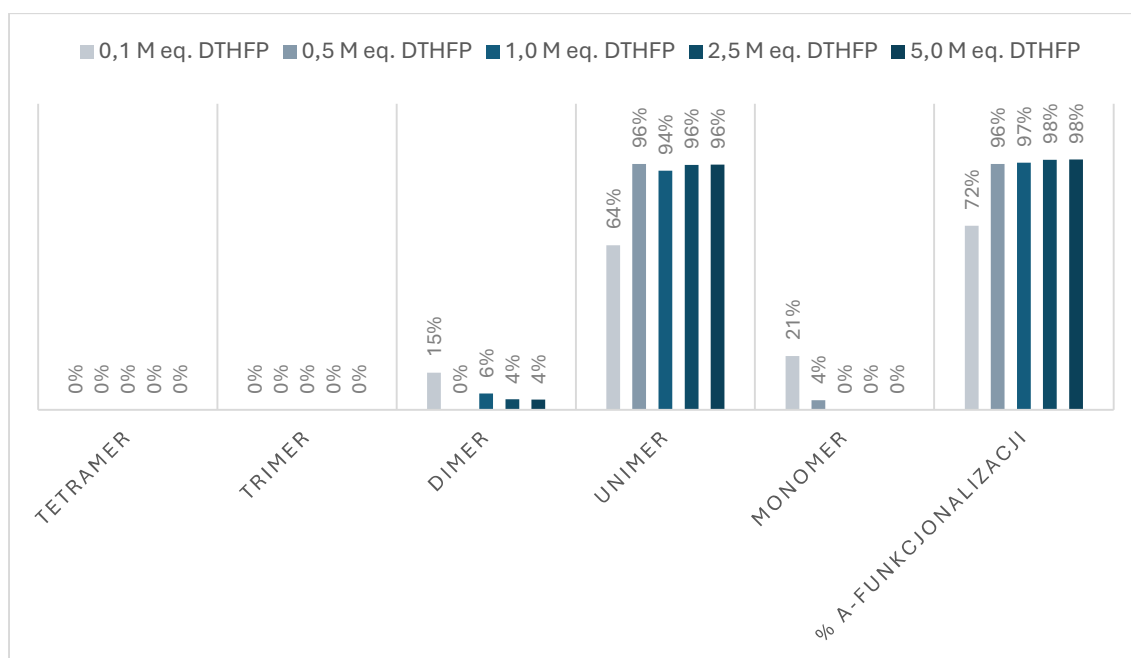
W przypadku wykorzystania cząsteczki posiadającej w swojej budowie trzy atomy azotu zdolne do oddziaływania z inicjatorem metaloorganicznym zaobserwowano niezupełne przereagowanie monomerów dla stosunków modyfikatora do inicjatora 0.1:1 oraz 0.5:1. W przypadku układów otrzymanych z PMDETA problemem było ilościowe rozdzielenie poszczególnych frakcji. Na rysunku 27 wartości 0% w przypadku trimeru nie należy interpretować jako jej braku w badanej próbce, a jedynie braku możliwości rozdzielenia frakcji o stopniu polimeryzacji 3 i 4. Jednakże, wyniki w jasny sposób pokazują ograniczenie powstawania dłuższych oligomerów wraz ze wzrostem stosunku molowego PMDETA względem inicjatora w układzie i poprawę wydajności α -funkcjonalizacji. Powyżej 2.5 M eq. I* układ zdaje się osiągać maksimum wydajności gdzie ilość unimerów wynosi około 72%, a ogólna liczba zainicjowanych cząsteczek posiadających w swej budowie co najmniej jedno ugrupowanie funkcyjne wynosi 85%.



Rysunek 27. Wpływ różnych stosunków molowego PMDETA względem inicjatora (n-BuLi) na tworzenie oligomerów fSt-4 podczas syntezy pre-inicjatorów.

Zastosowanie DTHFP

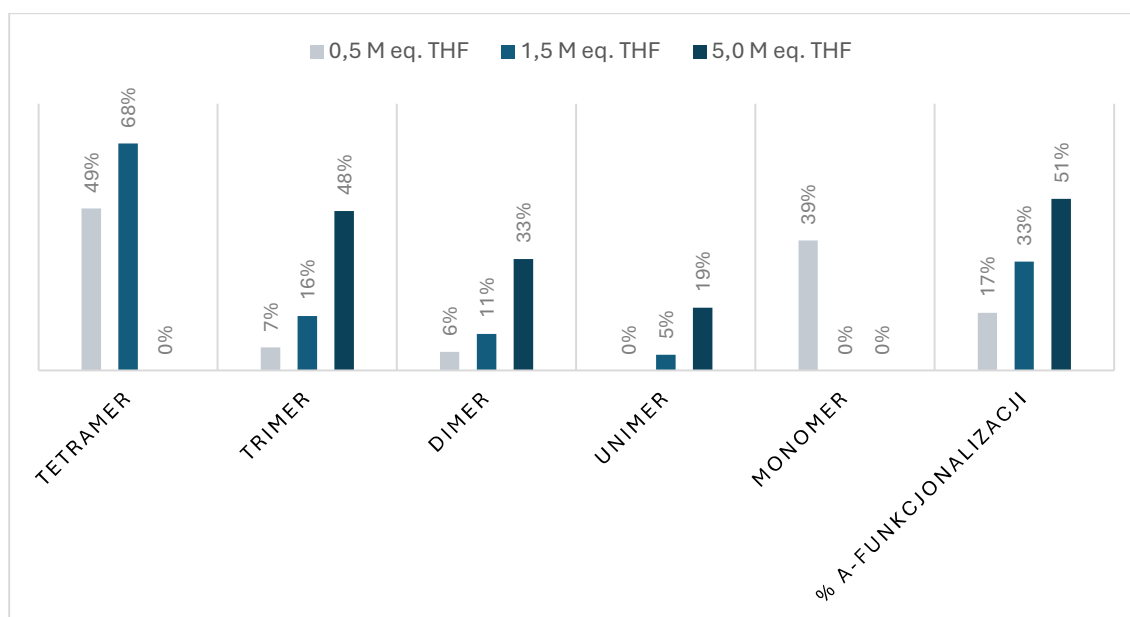
Zastosowanie tego cyklicznego dieteru pozwoliło na uzyskanie najlepszej wydajności funkcjonalizacji sięgającej 98%. Na podstawie analizy HPLC-GPC układ już od niskich stosunków molowych (0.5:1 M eq. I*) osiągał maksimum udziału frakcji unimerów. Jednakże, przy wartości 0.1 M eq. I* obserwowano również zawartość 21% nieprzereagowanej pochodnej styrenu fSt-4. Wyniki te stoją w opozycji do intuicyjnego przekonania, że ten popularny modyfikator polarny, który charakteryzuje się znacznym przyśpieszeniem szybkości propagacji łańcucha ^[31, 26], będzie tak efektywnie działał.



Rysunek 28. Wpływ różnych stosunków molowego DTHFP względem inicjatora (n-BuLi) na tworzenie oligomerów fSt-4 podczas syntezy pre-inicjatorów..

Zastosowanie THF

Dodatkowo zbadano wpływ THF-u na formowanie się pre-inicjatorów z fSt-4. Na rysunku 29 widać, że ten prosty eter cykliczny zachowuje się w zupełnie inny sposób, niż omawiane wcześniej DTHFP należący do tej samej grupy. W przypadku tetrahydrofuranu, w badanym zakresie stosunków molowych, widzimy zdecydowane przesunięcie reakcji w kierunku tworzenia struktur o wyższym stopniu polimeryzacji. Otrzymane próbki nie pozwoliły na określenie maksymalnej wydajności reakcji tworzenia pre-inicjatorów fSt-4. Widać wyraźny trend rosnącej wydajności α -funkcjonalizacji. Uznano jednak za niezasadne stosowanie stosunków molowych względem inicjatora powyżej 5,0:1. Duże ilości THF mogłyby stanowić problem w przypadku skalowania procesu do większej skali produkcyjnej. Ze względu na zbliżoną do heksanu temperaturę wrzenia mogłyby akumulować się w sekcji regeneracji rozpuszczalnika na produkcyjnej instalacji ciągłej co miałoby wpływ na produkcję innych kauczuków.



Rysunek 29. Wpływ różnych stosunków molowego THF względem inicjatora (n-BuLi) na tworzenie oligomerów fSt-4 podczas syntezy pre-inicjatorów.

4.4. Synteza kopolimerów butadienowo-styrenowych SBR w procesie okresowym z wykorzystaniem pre-inicjatorów fSt-4

Proces okresowej polimeryzacji anionowej został wykorzystany jako wyjściowa metoda weryfikacji postawionych założeń badawczych. Proces ten pozwala na precyzyjną kontrolę warunków reakcji, takich jak temperatura, stężenie monomerów, inicjatora i ewentualnych modyfikatorów, co umożliwia szczegółową analizę wpływu tych parametrów na przebieg polimeryzacji. W metodzie okresowej większość składników reakcji była wprowadzana do reaktora wypełnionego odpowiednią ilością rozpuszczalnika (heksanu) na początku eksperymentu. Wyjątek stanowił związek sprzęgający, czterochlorek krzemu (SiCl_4), który dodawany był po osiągnięciu pełnej konwersji monomerów. Wykorzystane reaktory szklane wyposażone były w czujniki takie jak odczyt ciśnienia, temperatury, oporów mieszania (czujnik momentu obrotowego mieszadła) pozwalające na bezpośrednią obserwację dynamiki procesu, w tym szybkości postępu reakcji i potencjalnych zjawisk ubocznych.

Proces okresowy był prowadzony w 2 L reaktorach szklanych wyposażonych w płaszcze grzewczo-chłodzące umożliwiające precyzyjną kontrolę temperatury prowadzenia procesu. Pre-inicjatory były syntezowane bezpośrednio przed procesem polimeryzacji z wykorzystaniem opisanych wcześniej metod, które pozwalały na osiągnięcie najwyższych wydajności α -funkcjonalizacji. Następnie wykorzystywane

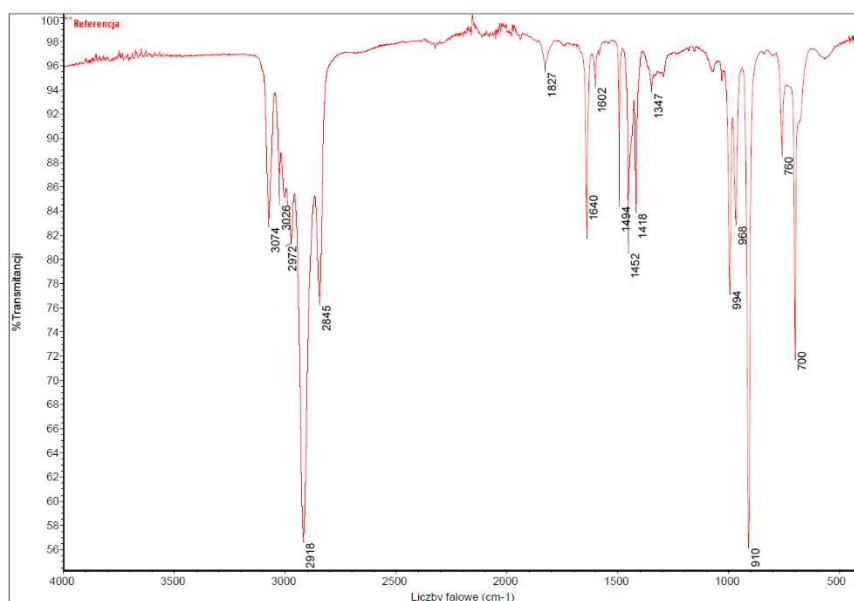
były do inicjacji polimeryzacji anionowej w reaktorach szklanych. Proces polimeryzacji był prowadzony do momentu ustania wzrostu oporów mieszadła sugerującego brak dalszych zmian lepkości mieszaniny reakcyjnej. Następnie dodawano czynnik sprzęgający, czterochlorek krzemu, i prowadzono proces przez kolejne 10 minut. Po tym czasie reakcja była zatrzymywana z użyciem nadmiaru molowego alkoholu izopropylowego i stabilizowana Irganoxem 1520 w ilości 0.3 części na sto gram kauczuku (phr).

Syntezowane polimery były badane w celu potwierdzenia ich budowy chemicznej i osiągnięcia założonych mas molowych i temperatur zeszklenia. W trakcie badań przeprowadzono 56 polimeryzacji w reaktorach okresowych, aby uzyskać materiały o porównywalnej budowie – zbliżonych masach molowych, mikrostrukturze i temperaturach zeszklenia.

4.4.1. Badania właściwości fizykochemicznych otrzymanych polimerów

Mikrostruktura

Analizę mikrostruktury otrzymanych próbek kopolimerów butadienowo-styrenowych przeprowadzono z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) w trybie wielokrotnego całkowitego odbicia wewnętrznego (ATR). Metoda ta umożliwia jakościowe i ilościowe określenie zawartości segmentów o różnej strukturze stereo- i regiochemicznej w łańcuchu polimerowym, w tym udziału styrenu oraz izomerycznych form polibutadienu (1,2-, 1,4-cis i 1,4-trans). Mikrostruktura syntezowanych kauczków została potwierdzona zgodnie z normą ISO 21561-1:2012. Udział styrenu w strukturze kopolimeru oparto na analizie pasma absorpcji charakterystycznego dla -CH- w pierścieniu aromatycznym, zlokalizowanego w rejonie 690–710 cm^{-1} . Intensywność tego pasma pozwala określić zawartości wbudowanego styrenu w łańcuch kauczuku SBR.



Rysunek 30. Widmo ATR-FT-IR próbki kauczuku referencyjnego o budowie ~21% styrenu i ~50% izomerycznych struktur winylowych butadienu.

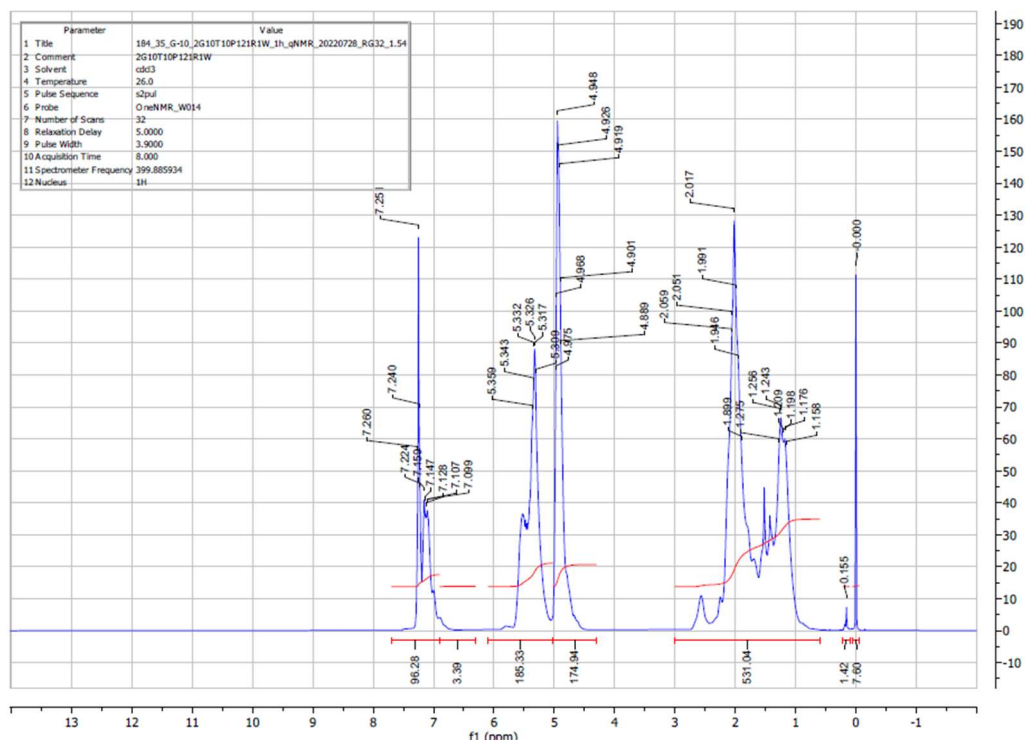
Na rysunku 30 przedstawiono przykładowe widmo ATR-FT-IR syntezowanego kauczuku. Udział izomerycznych form polibutadienu określono na podstawie charakterystycznych pasm absorpcyjnych:

- ok. 906 cm^{-1} – drgania $\text{CH}=\text{CH}_2$ (wiązania winylowe, struktura 1,2),
- ok. 964 cm^{-1} – drgania trans-1,4,
- ok. 733 cm^{-1} – drgania cis-1,4.

Poprzez porównanie intensywności tych sygnałów i ich wzajemnych proporcji, możliwe było określenie rozkładu mikrostruktur butadienowych w kopolimerze. Analiza ta pozwoliła na ocenę wpływu warunków polimeryzacji (w tym rodzaju inicjatora, temperatury oraz zastosowanych modyfikatorów) na sposób ułożenia jednostek w łańcuchu i pośrednio na właściwości mechaniczne oraz dynamiczne materiału. Jest to metoda szczególnie cenna w fazie opracowywania receptury polimeryzacji charakteryzująca się krótkim czasem analizy, bardzo dobrą powtarzalnością i normalizację ISO.

Wbudowanie związku funkcyjnego fSt-4

Dla próbek zawierających funkcjonalny monomer fSt-4, przeprowadzono również oznaczenie ilościowe zawartości wprowadzonej grupy funkcyjnej z wykorzystaniem spektroskopii ^1H NMR. Na podstawie intensywności sygnałów pochodzących od grupy trimetylosilanowej ($-\text{SiMe}_3$). Sygnał ten pojawia się w widmie



Rysunek 31. Przykładowe widmo ^1H NMR kauczuku z fSt-4

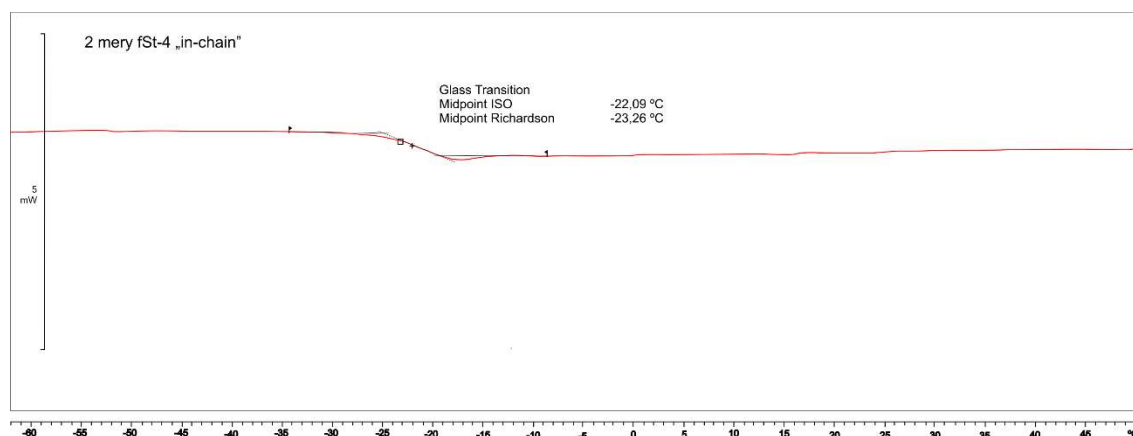
^1H NMR w obszarze ok. 0,10–0,35 ppm, tuż obok sygnału referencyjnego tetrametylosilanu (TMS, 0,00 ppm), który był używany jako wewnętrzny standard odniesienia. Na rysunku 31 przedstawiono przykładowe widmo wraz z zakresami całkowania oraz widocznym sygnałem analitycznym charakterystycznym dla fSt-4. Badanie ta pozwoliła nie tylko potwierdzić skuteczność funkcjonalizacji poprzez jakościowe stwierdzenie obecności fSt-4 w próbce, ale również umożliwiła ocenę rzeczywistej zawartości związku funkcyjnego w produkcie końcowym, co miało istotne znaczenie przy interpretacji właściwości strukturalnych i użytkowych otrzymanych materiałów. Dodatkowo dzięki analizie NMR można potwierdzić mikrostrukturę kauczuków SBR.

Średnie masy molowe

Masy molowe polimerów zostały wyznaczone z wykorzystaniem metody GPC-MALLS. Próbkki polimerów były rozpuszczane w THF i analizowane z wykorzystaniem zestawu trzech kolumn krzemionkowych PSS PolarSil. Dzięki połączeniu detekcji MALLS i RI możliwe było wyznaczenie absolutnych mas molowych, ich udziałów oraz rozrzutu mas molowych – dyspersyjności polimerów ($DI = M_w/M_n$). Zastosowanie układu GPC-MALLS z detekcją wielokątną i niezależnym pomiarem stężenia umożliwiło uzyskanie wiarygodnych, absolutnych wartości mas molowych bez błędów wynikających z różnic w hydrodynamicznej objętości polimerów względem standardów kalibracyjnych. Dzięki temu możliwe było rzetelne porównanie struktury makromolekularnej badanych kopolimerów oraz ocena wpływu modyfikacji chemicznej na masy molowe i ich rozrzut.

Temperatura zeszklenia

Temperatura zeszklenia (T_g) syntezowanych polimerów była wyznaczana za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) w oparciu o punkt przegięcia z poprawką Richardsona^[93]. Próbkki były badane w dwóch cyklach grzania gdzie właściwy pomiar odbywał się w drugim cyklu. Postępowanie to ma na celu wykluczyć wpływ historii termicznej badanego materiału. Przykładowy termogram z drugiego przebiegu grzania przedstawiono na rysunku 32 wraz z porównaniem temperatur zeszklenia wyznaczonych wobec różnych metod standardowych.



Rysunek 32. Termogram DSC kauczuku z dwoma merami fSt-4 wewnątrz łańcucha polimeru.

4.4.2. Badanie właściwości lepko-sprężystych otrzymanych polimerów i mieszanek gumowych

Lepkość Mooneya (MV)

Pomiar lepkości próbek kauczuku umożliwia ocenę właściwości przetwórczych materiału elastomerowego na etapie przedwulkanizacyjnym i stanowi jedno z podstawowych narzędzi w ocenie wpływu struktury polimeru na reologię mieszanek gumowych. Uzyskane wartości lepkości Mooneya dostarczyły informacji o:

- wpływie masy molowej i stopnia rozgałęzienia na charakter reologiczny polimerów,
- efektywności interakcji z wypełniaczem (krzemionką lub sadzą) poprzez porównanie próbek kauczuku przed i po etapie mieszania

Lepkość Mooney'a jest jednym z parametrów wrażliwych na zawartość grup funkcyjnych zdolnych do oddziaływania z powierzchnią wypełniacza. z tego względu, obserwowany wzrost wartości MU dla próbek zawierających kauczuk funkcjonalizowany może być interpretowany również jako efekt zwiększonej interakcji polimer–krzemionka.

Charakterystyka reologiczna otrzymanych próbek kauczuków SBR i ich mieszanek z wykorzystaniem analizatora reologicznego RPA

W celu oceny właściwości reologicznych i przetwórczych otrzymanych próbek kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR), zastosowano zaawansowany analizator, który umożliwia precyzyjną ocenę parametrów istotnych z punktu widzenia dalszego przetwórstwa kauczuku oraz właściwości przetwórczych i użytkowych na dalszych etapach powstawania mieszanek gumowych. Umożliwia on prowadzenie zarówno testów dynamicznych oscylacyjnych, gdzie zmiennymi są odkształcenie lub częstotliwość, jak i testów w czasie, pozwalających na monitorowanie procesu sieciowania (wulkanizacji). Jest to bardzo ważny element badań kauczuków zarówno w postaci samego polimeru jak i już gotowych mieszanek gumowych i wulkanizatów.

Przygotowanie mieszanek gumowych

Mieszanki gumowe przygotowano na drodze trzyetapowego mieszania z wykorzystaniem miksera stycznego. W pierwszym etapie polimery mieszane są z wypełniaczem krzemionką, silanem, olejem procesowym, aktywatorami wulkanizacji

i przeciwutleniaczem. Kolejno w drugim etapie dodaje się sadzę oraz homogenizuje mieszaninę. W ostatnim etapie dodaje się siarkę i przyśpieszacze. Tak przygotowane mieszanki gumowe są walcowane w celu uzyskania równego arkusza. Kolejnym krokiem jest wycinanie odpowiednich kształtek w celu przeprowadzenia badań mieszanki gumowej lub przygotowania próbek do procesu wulkanizacji.

Wyznaczenie czasów charakterystycznych wulkanizacji mieszanek gumowych

Przed procesem wulkanizacji wyznaczano charakterystyczne parametry wulkanizacji z wykorzystaniem reometru z ruchomą głowicą. Z każdej próbki formowano dysk o masie 5.0-5.2g i umieszczano go w komorze pomiarowej aparatu. Urządzenie przystępuje do pomiaru w temperaturze 170°C momentu skręcającego w funkcji czasu. Otrzymane krzywe wulkanizacji służyły do wyznaczenia podstawowych parametrów technologicznych, takich jak:

- **M_L**– minimalny moment skręcający, odpowiadający lepkości układu przed rozpoczęciem wulkanizacji,
- **M_H**– maksymalny moment skręcający, odzwierciedlający sztywność materiału po zakończeniu sieciowania,
- **t₁₀ i t₉₀** – odpowiednio czas początku sieciowania i czasu optymalnego usieciowania próbki

Wulkanizacja mieszanek gumowych

Przygotowane mieszanki gumowe były wulkanizowane z wykorzystaniem termostatowanych pras płytowych wyposażonych w matryce formujące kształty wulkanizatów zgodne z wymaganiami dalszych badań. Dalsze analizy mają ściśle określone w normach wymiary i kształty próbek potrzebnych do przeprowadzenia analiz. Zastosowanie odpowiednich matryc pozwala uzyskać powtarzalne wyniki przez zapewnienie stałych wymiarów i jednorodności przygotowywanych próbek. Proces wulkanizacji prowadzono w założonej temperaturze przez czas wyznaczony podczas badania MDR.

4.4.3. Badanie właściwości mechanicznych otrzymanych wulkanizatów

Badania wytrzymałości na rozciąganie

Przeprowadzono testy wytrzymałościowe na zrywarce. Badania pozwoliły na wyznaczenie:

- TS wytrzymałości na rozciąganie (MPa) – maksymalne naprężenie zarejestrowane przed zerwaniem próbki,
- Eb wydłużenia przy zerwaniu (%) – względne wydłużenie próbki w momencie zerwania,
- modułu przy 100% i 300% wydłużenia (M100, M300) – wartości naprężenia odpowiadającego określonym procentowi odkształcenia.

Analiza ścieralności DIN

Ścieralność badano z wykorzystaniem specjalnie przygotowanych walców wulkanizatu. Metoda ta pozwala na ilościowe określenie objętościowej utraty masy materiału pod wpływem działania sił mechanicznych ścierających, odwzorowując warunki eksploatacyjne istotne zwłaszcza w przypadku zastosowań oponiarskich. Parametr szczególnie istotny z punktu widzenia ograniczania emisji mikroplastiku w cyklu życia opony.

4.4.4. Badanie właściwości lepkosprężystych otrzymanych wulkanizatów

Właściwości lepkosprężyste otrzymanych wulkanizatów oceniano przy użyciu dynamicznej analizy mechanicznej (DMA, zgodnie z procedurami zalecanymi dla elastomerów.

Rejestrowano podstawowe parametry dynamiczne, takie jak:

- moduł zachowawczy (E') – odpowiadający komponentowi sprężystemu,
- moduł stratności (E'') – związany z tłumieniem energii,
- współczynnik stratności ($\tan \delta$) – określający zdolność materiału do rozpraszania energii mechanicznej.
- Sztywność dynamiczna (G^*) – mówiąca o zdolności materiału do opierania się odkształceniu pod wpływem zmieniającego się obciążenia

Uzyskane krzywe E' i $\tan \delta$ w funkcji temperatury umożliwiły identyfikację temperatury zeszklenia (T_g) mieszanki gumowej oraz porównanie właściwości tłumiących badanych materiałów. Szczególną uwagę poświęcono parametrom reologicznym w zakresie temperatur od -10°C do $+60^\circ\text{C}$, istotnym z punktu widzenia właściwości eksploatacyjnych mieszanek gumowych w warunkach rzeczywistych. Otrzymane dane wykorzystano do oceny wpływu struktury polimeru (umiejscowienie grup funkcyjnych, rozkładów masa molowych) na zachowanie dynamiczne materiału, w szczególności

w kontekście potencjału zastosowania w mieszankach oponiarskich badając parametry korelujące z przyczepnością w różnych warunkach i oporami toczenia.

4.4.5. Wpływ umiejscowienia cząsteczki związku funkcyjnego w łańcuchu polimerowym na właściwości mieszanek gumowych

W celu oceny wpływu lokalizacji związku funkcyjnego fSt-4 na początku łańcucha i rozmieszczonego statycznego w strukturze łańcucha polimerowego na właściwości mieszanek gumowych, syntezowano szereg kauczuków butadienowo-styrenowych o zbliżonej mikrostrukturze: zawartości styrenu (~21%) oraz udziału jednostek winylowych (~50%), przy zmianach pozycji związku funkcyjnego fSt-4. Synteza była przeprowadzona zgodnie z opisaną w rozdziale 4.4 procedurą. Budowa polimeru pozwala na uzyskanie materiałów o stosunkowo wysokiej temperaturze zeszklenia (ok. -24°C), odpowiednich do zastosowań w bieżnikach opon letnich.

Pod względem mas molowych, widoczne są niewielkie różnice pomiędzy próbkami, przy czym wartości M_n mieściły się w zakresie 203–220 kg/mol. Próbką zawierającą 2 mery fSt-4 wykazywała najniższą dyspersyjność ($DI = 1.11$), natomiast pozostałe próbki charakteryzowały się dyspersyjnością na poziomie 1.19–1.20, co jest charakterystyczne dla procesu polimeryzacji anionowej w reaktorach okresowych. Istotny jest fakt nie występowania różnic w mikrostrukturze polimerów pomimo wykorzystania DTHFP w syntezie pre-inicjatora i nie dodawania go osobno do samej mieszaniny reakcyjnej. Masy molowe i T_g syntezowanych kauczuków z funkcyjną pochodną styrenu przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Charakterystyka otrzymanych kauczków funkcjonalizowanych pochodną styrenu fSt-4

ID	Lepkość Mooneya	Mn [kg/mol]	Mw [kg/mol]	Mz [kg/mol]	DI	Tg [°C]	Styrene [%]	Winył [%]	fSt-4 [mol/mol I*]
<i>Referencja</i>	55,9	211,3	251,2	323,7	1,19	-23,3	20,6	51,7	0,00
<i>1 mer fSt-4 wewnątrz łańcucha</i>	64,2	220,1	261,0	364,4	1,19	-22,2	20,8	51,1	1,09
<i>2 mery fSt-4 wewnątrz łańcucha</i>	59,0	207,6	230,6	418,2	1,11	-23,6	20,1	50,1	2,12
<i>3 mery fSt-4 wewnątrz łańcucha</i>	55,0	203,5	243,3	393,0	1,20	-24,1	20,7	49,1	3,21
<i>pre-in fSt-4</i>	60,2	203,7	245,0	323,0	1,20	-24,4	20,4	49,9	1,02

We wszystkich badanych polimeryzacjach zastosowano stężenie monomerów 15% w heksanie. Modyfikatorem polarnym było DTHFP w ilości 3,5 mol/mol n-Buli, które dodawano bezpośrednio do reakcji pre-inicjatora jeśli był stosowany lub do mieszaniny reakcyjnej z resztą składników w wypadku produktów z fSt-4 rozmieszczonym statystycznie w łańcuchach polimerów. Polimeryzacje z wykorzystaniem fSt-4 nie odbiegały od procesu, w którym otrzymywano polimer bez funkcjonalizacji. Jedynym interesującym odstępstwem od typowego procesu zaobserwowanym podczas polireakcji było różnicowanie barwy roztworów polimeryzacyjnych. W przypadku prób, gdy stosowano pre-inicjator zawierający fSt-4, obserwowano intensywnie czerwoną barwę roztworu na etapie formowania pre-inicjatora i bezpośrednio po inicjacji, która natychmiast przechodziła w żółtą. Natomiast stopniowe zwiększanie udziału w innych próbkach fSt-4 jako jednostek „in-chain” prowadziło do zmiany barwy od jasnożółtej przez żółtą aż po pomarańczową. Różnice te zanikały wraz z postępem konwersji gdzie pod koniec polimeryzacji barwa roztworu przed terminacją stawała się żółta. Suche kopolimery zostały przebadane, zmieszane i zwulkanizowane zgodnie ze standardową

procedurą. Wyniki analiz właściwości dynamiczno-mechanicznych przygotowanych z wykorzystaniem otrzymanych kauczków, mieszanek gumowych i ich wulkanizatów zostały przedstawione w tabeli 6 oraz w postaci graficznej na rysunkach 33 i 34.

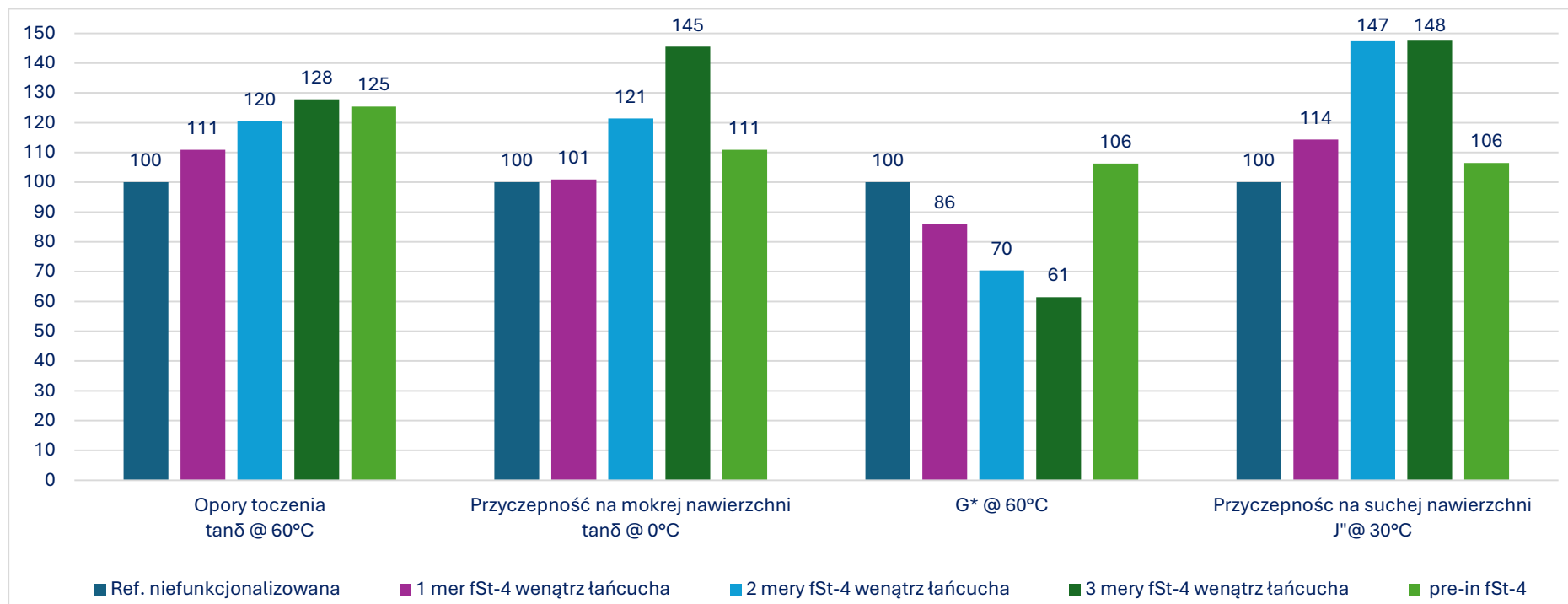
Tabela 6. Porównanie właściwości dynamiczno-mechanicznych próbek wulkanizatów na bazie otrzymanych kauczków z różną zawartością fSt-4 oraz różnym jego umiejscowieniem w łańcuchu polimerowym.

Parametr	Jednostka	Ref. niefunkcjonalizowana	1 mer fSt-4 wewnątrz łańcucha	2 mery fSt-4 wewnątrz łańcucha	3 mery fSt-4 wewnątrz łańcucha	pre-in fSt-4
Opory toczenia $\tan\delta$ @ 60°C	[-]	0,201	0,163	0,16	0,145	0,15
Przyczepność na mokrej nawierzchni $\tan\delta$ @ 0°C	[-]	0,521	0,607	0,6324	0,758	0,578
Szytywność dynamiczna G^* @ 60°C	[Pa]	4,13E+06	2,67E+06	2,91E+06	2,54E+06	4,39E+06
Przyczepność na suchej nawierzchni J'' @ 30°C	[Pa]	4,94E-08	6,97E-08	7,28E-08	7,29E-08	5,26E-08
Odbojność @ 23°C	[%]	35	37	32	32	32
Odbojność @ 70°C	[%]	59	64	65	59	61
Dyspersja	[%]	82	83	89	87	89
HBU @ 23°C	[°C]	35	30	32	31	30
Ścieralność DIN	[mm ³]	84	90	88	89	94
Wytrzymałość na rozciąganie	[MPa]	14,8	16,5	14,2	12,3	15,3
Wydłużenie przy zerwaniu	[%]	318	329	62	234	265
Relaksacja	[+/-]	0,369	0,356	0	0	0,253
Lepkość Mooneya mieszanki	[MU]	67	77	104	99	100

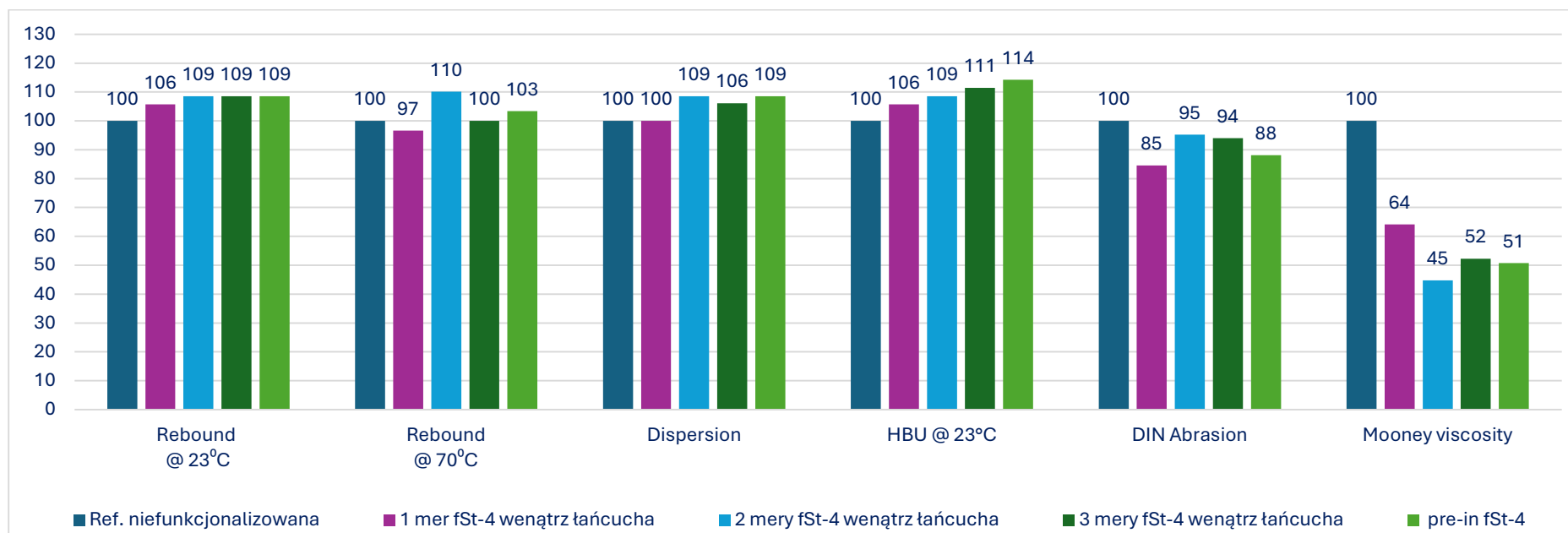
Wykresy wskazują na poprawę lub pogorszenie danego parametru wulkanizatu względem próbki referencyjnej, nie zawierającej związku funkcyjnego. Na przytoczonych wykresach przedstawione jest procentowe polepszenie parametru w przypadku wyników większych od 100% lub pogorszenie względem próbki referencyjnej (<100%), a nie bezpośrednio porównanie wartości liczbowych. Szczególną uwagę warto zwrócić na próbkę z pre-inicjatorem fSt-4, w której zastosowano jedną

jednostkę pochodnej styrenu na łańcuch, zlokalizowaną wyłącznie na początku łańcucha. Pomimo relatywnie niskiego udziału fSt-4, materiał ten wykazywał poprawę parametrów związanych z oporami toczenia porównywalną z próbką, w której zastosowano trzykrotnie większą zawartość fSt-4 rozmieszczonego statystycznie w strukturze polimeru. Ponadto próbka ta cechowała się wyższą sztywnością dynamiczną (moduł G^*), widać poprawę dyspersji krzemionki co sugeruje silne oddziaływania z wypełniaczem. Z drugiej strony, zauważono pogorszenie przyczepności na mokrej i suchej nawierzchni względem próbek z funkcjonalizacją „in-chain”, co może wynikać z odmiennego sposobu, w jaki łańcuchy polimerowe funkcjonalizowane tylko w pozycji α oddziałują z powierzchnią krzemionki.

Dodatkowo, we wszystkich próbkach funkcjonalizowanych odnotowano istotny wzrost lepkości Mooneya mieszanek gumowych – rzędu 36–55% względem referencji. Wskazuje to na silniejsze oddziaływania polimer–wypełniacz, wynikające z obecności grup zdolnych do tworzenia trwałych wiązań z powierzchnią krzemionki. Choć zjawisko to jest typowe dla mieszanek zawierających grupy funkcyjne tworzące stałe wiązania z wypełniaczem, to jednak skala wzrostu lepkości w tym przypadku może wymagać dalszej optymalizacji składu mieszanki gumowej lub struktury samego polimeru, tak aby zachować pożądane właściwości przetwórcze.



Rysunek 33. Porównanie właściwości dynamiczno-mechanicznych wulkanizatów z różną zawartością fSt-4 oraz różnym umiejscowieniem w łańcuchu kopolimerowym. Wartości na wykresach przedstawiają indeks, polepszenie lub pogorszenie danego parametru względem referencji, a nie rzeczywistą wartość.



Rysunek 34. Porównanie właściwości dynamiczno-mechanicznych wulkanizatów z różną zawartością fSt-4 oraz różnym umiejscowieniem w łańcuchu kopolimerowym. Wartości na wykresach przedstawiają indeks, polepszenie lub pogorszenie danego parametru względem referencji, a nie rzeczywistą wartość.

4.5. Dobór warunków syntezy inicjatorów w polimeryzacji procesie ciągłym

Proces polimeryzacji anionowej w trybie ciągłym znacznie różni się od procesów okresowych. Próbkki otrzymywane w procesie ciągłym charakteryzują się poszerzonym rozkładem mas molowych. Poprzez charakterystykę procesu w reaktorach powstają martwe strefy, które powodują nierównomierne przemieszczanie się mieszaniny reakcyjnej w kaskadzie reaktorów prowadząc do reakcji ubocznych. Z tego powodu w procesie ciągłej polimeryzacji SBR mamy do czynienia z procesem powstawania tzw. żelu, czyli nierozpuszczalnego rozgałęzionego polimeru o bardzo wysokiej masie molowej, który przestaje się rozpuszczać. Powstaje on na skutek reakcji przeniesień aktywności łańcucha na inny łańcuch tworząc struktury coraz bardziej rozgałęzione. W celu przeciwdziałania temu procesowi dodaje się mniej reaktywny monomer 1.2-butadienu, który nie jest w stanie odtworzyć centrum aktywnego po przyłączeniu się do łańcucha i tym samym ma za zadanie ograniczyć przeniesienia na łańcuch i formowanie żelu. Dodatek 90 ppm 1.2-butadienu jest jedyną różnicą względem procesu okresowego. Reszta reagentów pozostaje taka sama i pełnią te same role. Strumień roztworu monomerów w heksanie mieszany jest z inicjatorem lub pre-inicjatorem bezpośrednio na wejściu pierwszego reaktora w specjalnie przygotowanym układzie rura w rurze. W przypadku nie stosowania pre-inicjatora modyfikator polarny był podawany do strumienia roztworu monomerów, a w przeciwnym razie podawano go w całości do syntezy pre-inicjatora przed procesem.

W tej części pracy powtórzono część badań wykonanych dla procesów okresowych, które stanowią zawsze punkt odniesienia i są łatwiejsze do precyzyjnej kontroli. Pomimo swoich ograniczeń procesy ciągłe mają również wiele zalet z punktu widzenia technologicznego. Chociażby łatwiejsza kontrola temperatury, możliwość dostosowywania parametrów procesu w sposób ciągły, a nie tylko pomiędzy szarżami, wymagają mniejszych nakładów finansowych w przeliczeniu na zdolność produkcyjną.

4.5.1. Otrzymywanie preinicjatorów w procesie ciągłym z dodatkiem 1.3-butadienu

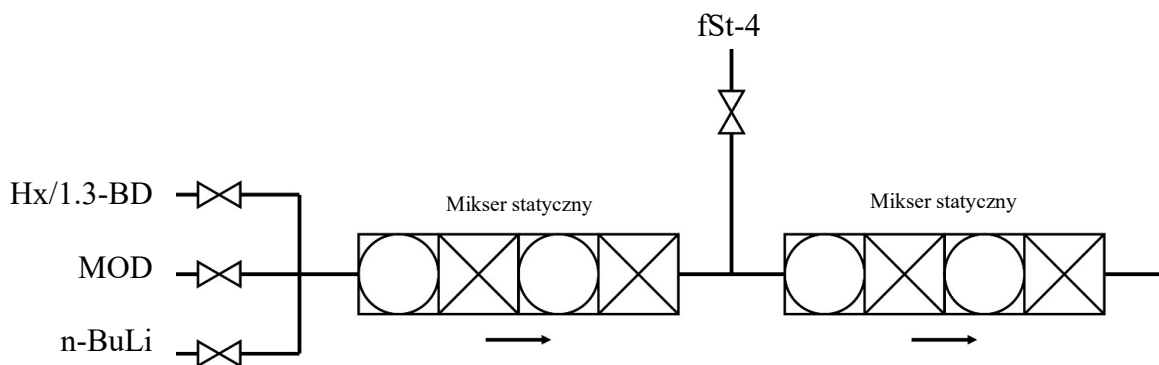
Pierwszą próbą ograniczenia wpływu agregacji cząsteczek inicjatora było wprowadzenie do układu tworzenia pre-inicjatora 1.3-butadienu, który miał zostać zainicjowany jako pierwszy i dopiero późniejsze dodanie fSt-4, co miało pozwolić na

jednoczesną inicjację wszystkich cząsteczek i zwiększenie wydajności α -funkcjonalizacji. W skutek takiego działania fSt-4 powinno być wprowadzone w pobliżu początku łańcucha przez zastosowanie małej ilości monomeru dienowego. Przeprowadzono syntezę w obecności dwóch i pięciu merów 1.3-butadienu. Stosunki molowe badanych układów przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Układy zsyntezowane dla określenia wpływu dodatku 1.3-butadienu do układu reakcyjnego pre-inicjatorów.

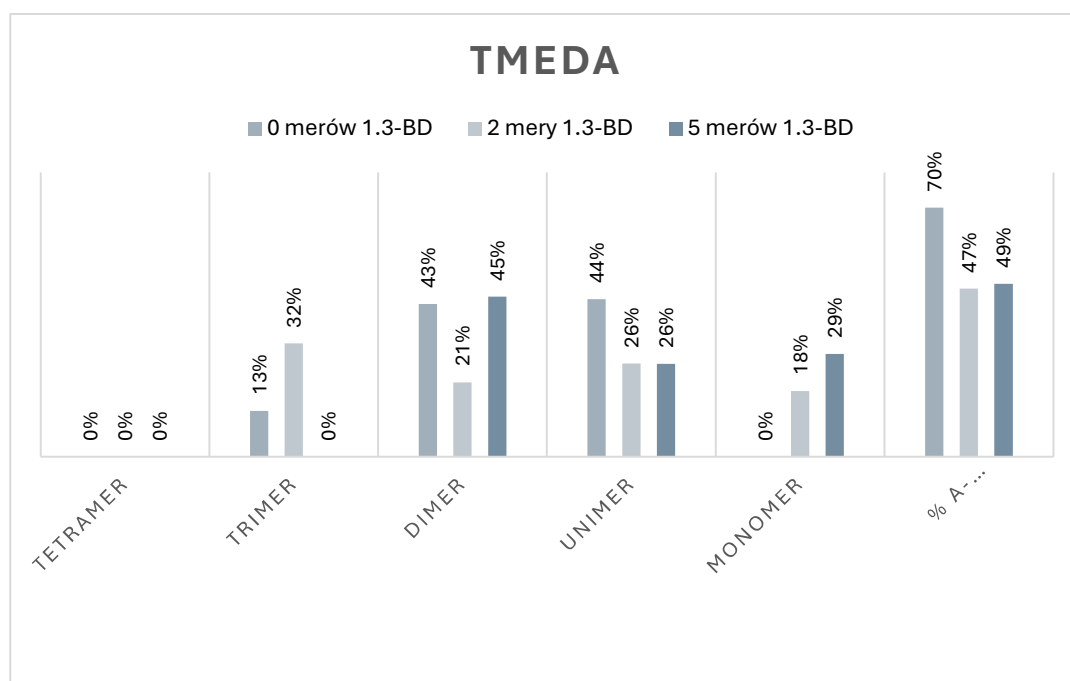
Lp	BuLi	fSt-4	BD	DTP	TMEDA
1	1	1	0	1	-
2	1	1	2	1	-
3	1	1	5	1	-
4	1	1	0	-	1
5	1	1	2	-	1
6	1	1	5	-	1

Reagenty były dozowane do układu dwóch mikserów statycznych mających odzwierciedlać kolejność dodawania reagentów tak jak w przypadku procesu okresowego. Schemat mikserów statycznych użytych do syntezy pre-inicjatorów przedstawiono na rysunku 35.



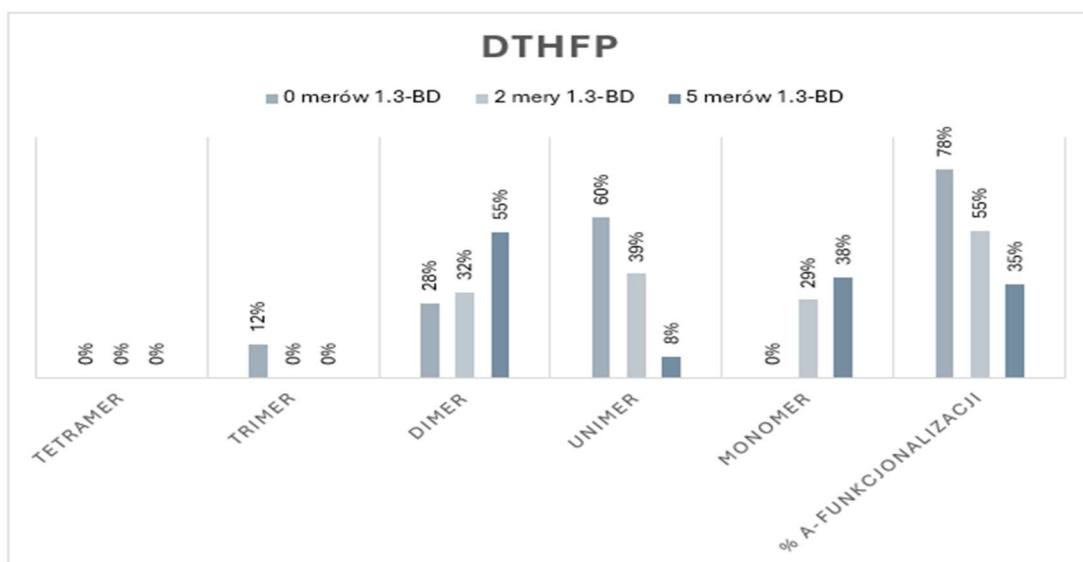
Rysunek 35. Schemat układu do syntezy pre-inicjatora fSt-4 w procesie ciągłym z dodatkiem 1.3-butadienu (1.3-BD) w obecności modyfikatora polarnego DTHFP lub TMEDA (MOD).

Badania HPLC-GPC otrzymanych pre-inicjatorów wykazały brak możliwości rozdzielania frakcji powstałych w takich układach reakcyjnych. Szerokość sygnałów znacznie się poszerza co uniemożliwia dokładne określenie udziału frakcji ze względu na ich nakładanie. Co więcej, w próbkach z dodatkiem 1.3-BD widać sygnały pochodzący od nieprzereagowanego monomeru fSt-4 zarówno w układach z DTHFP jak i TMEDA (rysunki 36 i 37).



Rysunek 36. Wpływ dodatku 1.3-butadienu na tworzenie oligomerów w pre-inicjatorach pochodnej styrenu St-4 w obecności modyfikatora polarnego TMEDA.

Zastosowanie 5 minutowego czasu reakcji, okazuje się w tym niewystarczające i nie wszystkie cząsteczki związku funkcyjnego przereagowały. Czas reakcji był tutaj zachowywany przez taki dobór strumieni masowych roztworów reagentów, aby ich całkowita objętość potrzebowała 5 minut na wypełnienie rurociągu od miejsca wprowadzenia inicjatora do pierwszego reaktora w kaskadzie. Zastosowana metoda prowadzi do ograniczenia wydajności α -funkcjonalizacji i w późniejszym procesie polimeryzacji skutkowałaby wbudowaniem go w sposób losowy w łańcuchy polimeru.

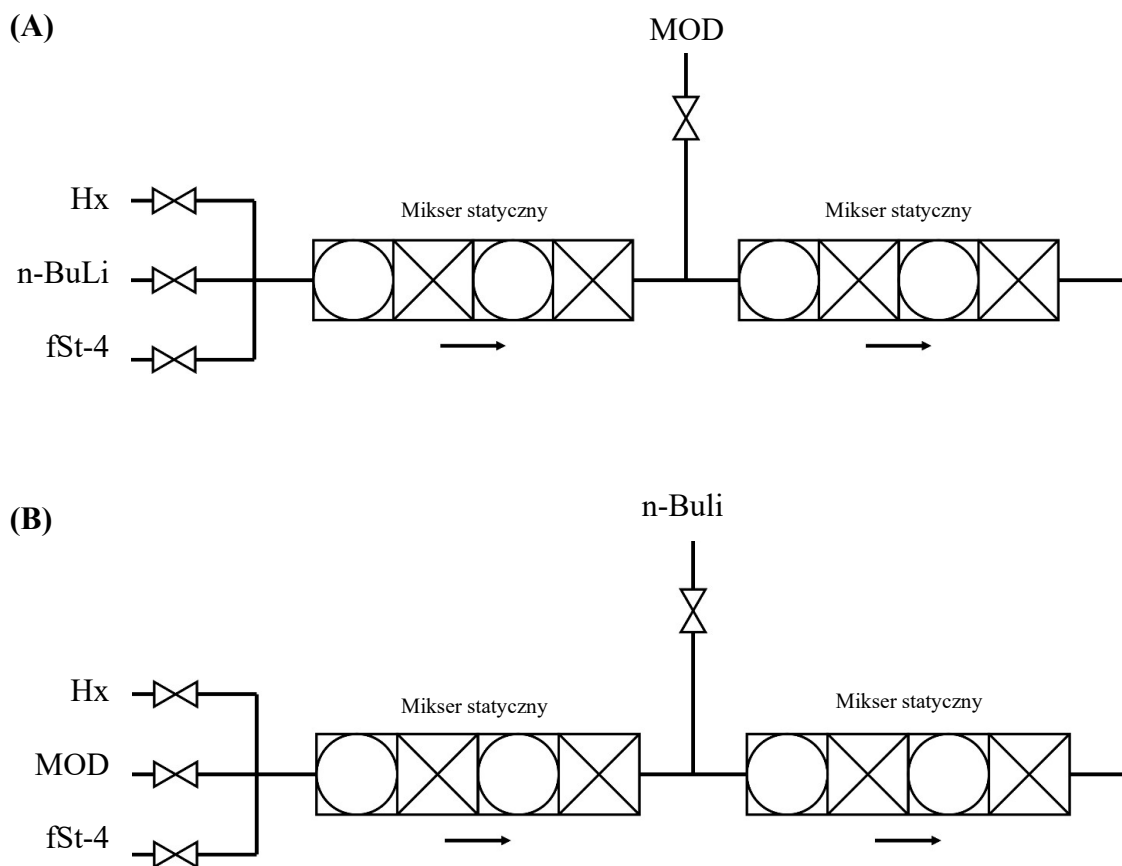


Rysunek 37. Wpływ dodatku 1.3-butadienu na tworzenie oligomerów w pre-inicjatorach pochodnej styrenu St-4 w obecności modyfikatora polarnego DTHFP.

Im większy był dodatek 1.3-butadienu tym większy udział w próbkach stanowił nieprzereagowany fSt-4. Wskazuje to na większą szybkość reakcji addycji meru butadienu do łańcucha niż badanego związku funkcyjnego. Metoda to okazała się zupełnie nieskuteczna.

4.5.2. Wpływ kolejności dodawania reagentów na tworzenie pre-inicjatora fSt-4 w procesie ciągłym

Dla procesu ciągłego podawania substratów przeprowadzono analogiczne badanie jak opisane dla procesu okresowego w rozdziale 4.3.4. Sprawdzono czy kolejność dodawania substratów do reakcji będzie miała również tak znaczący wpływ na powstające produkty i ich właściwości. Przetestowano dwa układy, przedstawione na rysunkach 38 i 39, mające odzwierciedlać kolejność dozowań jaka była stosowana w procesie okresowym. Wykorzystane modyfikatory polarne MOD to DTHFP i TMEDA, które dały najlepsze wyniki we wcześniejszych badaniach.



Rysunek 38. Schemat kolejności dozowania do układu tworzenia pre-inicjatora w procesie ciągłym (A) z inicjacją monomeru funkcyjnego przed dodatkiem modyfikatora polarnego (MOD), (B) z inicjacją monomeru funkcyjnego po zmieszaniu go z modyfikatorem polarnym (MOD).

Rozwiązania, w którym na początek miksera statycznego mieszano inicjator wraz z modyfikatorem polarnym odrzucono ze względu na doświadczenie płynące z optymalizacji tworzenia pre-inicjatora w procesie okresowym. Powodowało to powstawanie białego osadu, który mógłby powodować zapychanie linii i tym samym brak ciągłości dozowania reagentów do syntezy pre-inicjatora. Generowałyby to duże problemy technologiczne prowadząc do niestabilności procesu przez przerwy w dozowaniu układu inicjującego. W przypadku dwóch powyższych układów na mikserach statycznych, również pojawiał się czerwony osad, który oblepiał mieszacze statyczne. Przyjmował on postać cienkiej czerwonej warstwy. Analiza tego materiału wykazała, że jest to polimer fSt-4 o masie ok. 30 000 – 40 000. Jednakże, najprawdopodobniej powstał on jako produkt uboczny podczas syntezy fSt-4 i w trakcie długotrwałego procesu stopniowo odkładał się w rurociągu. Badania sondą IR wykazały,

że jest on nieaktywny w procesie i nie podlega inicjacji. Należy dążyć do ograniczenia obecności nieaktywnego polimeru fSt-4 tworzącego się jako produkt uboczny podczas syntezy monomeru. Jest to szczególnie ważne ze względu na potrzebę ograniczenia prawdopodobieństwa wystąpienia niedrożności układu przez długotrwałe odkładanie się go na ścianach rurociągów.

Otrzymane kauczuki zostały przebadane zgodnie z opisaną w rozdziale 4.4 metodologią, a wyniki zestawiono w tabeli 8. Uzyskano polimery o lepkości Mooneya ok. 70 jednostek. Próbkę cechowały się średnią masą molową (Mn) w przedziale od 214 do 246 kg/mol. Dyspersyjność otrzymanych kauczuków wzrosła względem kopolimerów otrzymywanych w procesie okresowym i wynosiła od 1.59 do 1.74.

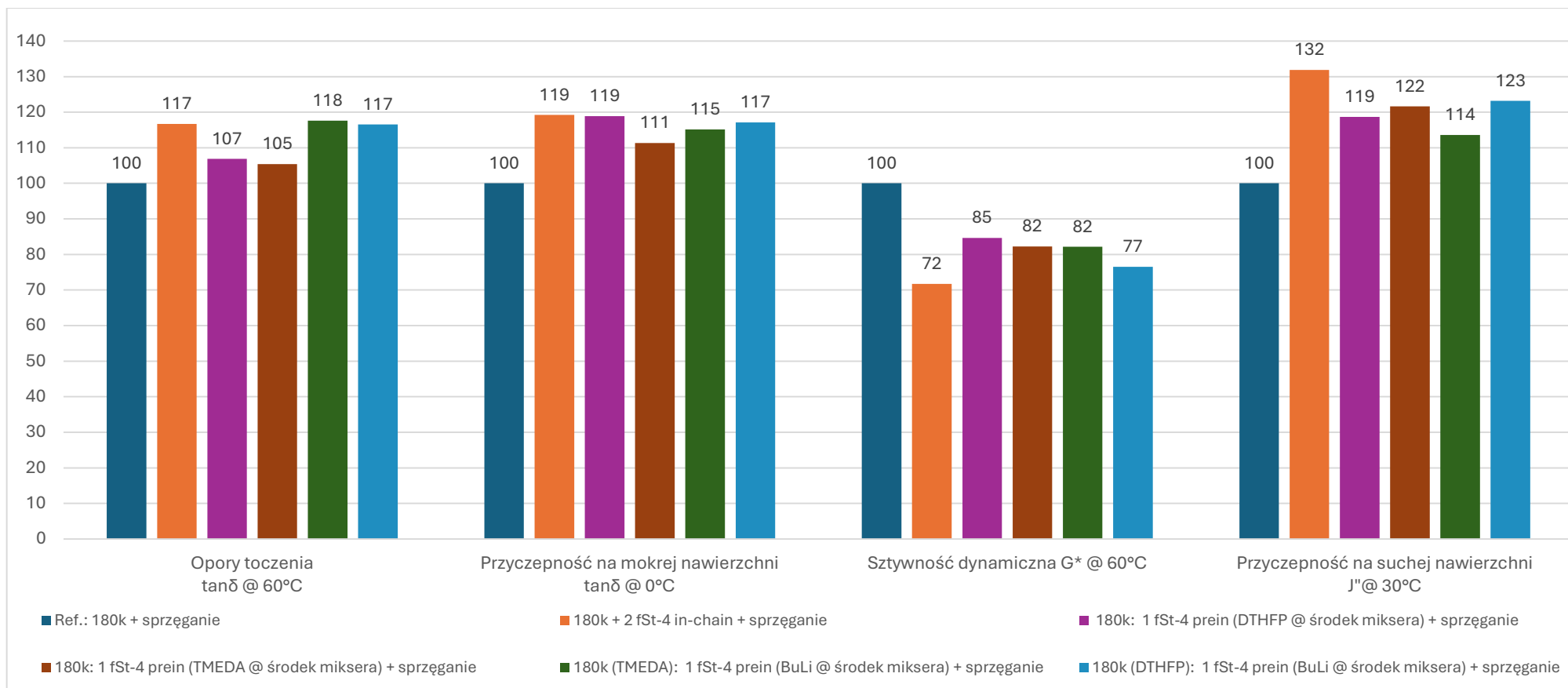
Tabela 8. Charakterystyka próbek kauczuków otrzymanych w procesie ciągłym w celu porównania wpływu konfiguracji dozowań podczas tworzenia pre-inicjatorów.

ID	MV	Mn [kg/mol]	Mw [kg/mol]	Mz [kg/mol]	Mw/ Mn	Tg [°C]	Styrene [%]	Winył [%]	fSt-4 [mol/mol I*]
Ref.: 180k + sprzęganie	74	227.1	360.5	593.5	1.59	-23.3	21.3	49.5	0.0
180k + 2 fSt- 4 in-chain + sprzęganie	69	246.1	428.3	780.9	1.74	-21.8	21.4	49.5	2.2
180k: 1 fSt-4 prein (DTHFP @ środek miksera) + sprzęganie	67	246.1	386.4	692.0	1.57	-24.3	21.4	48.6	1.2
180k: 1 fSt-4 prein (TMEDA @ środek miksera) + sprzęganie	72	245.7	408.7	689.7	1.66	-24.7	21.5	47.3	1.1
180k (TMEDA): 1 fSt-4 prein (BuLi @ środek miksera) + sprzęganie	70	214.1	359.1	609.4	1.68	-22.2	21.3	49.6	1.3
180k (DTHFP): 1 fSt-4 prein (BuLi @ środek miksera) + sprzęganie	79	241.5	439.6	817.4	1.82	-23.5	21.3	49.0	1.3

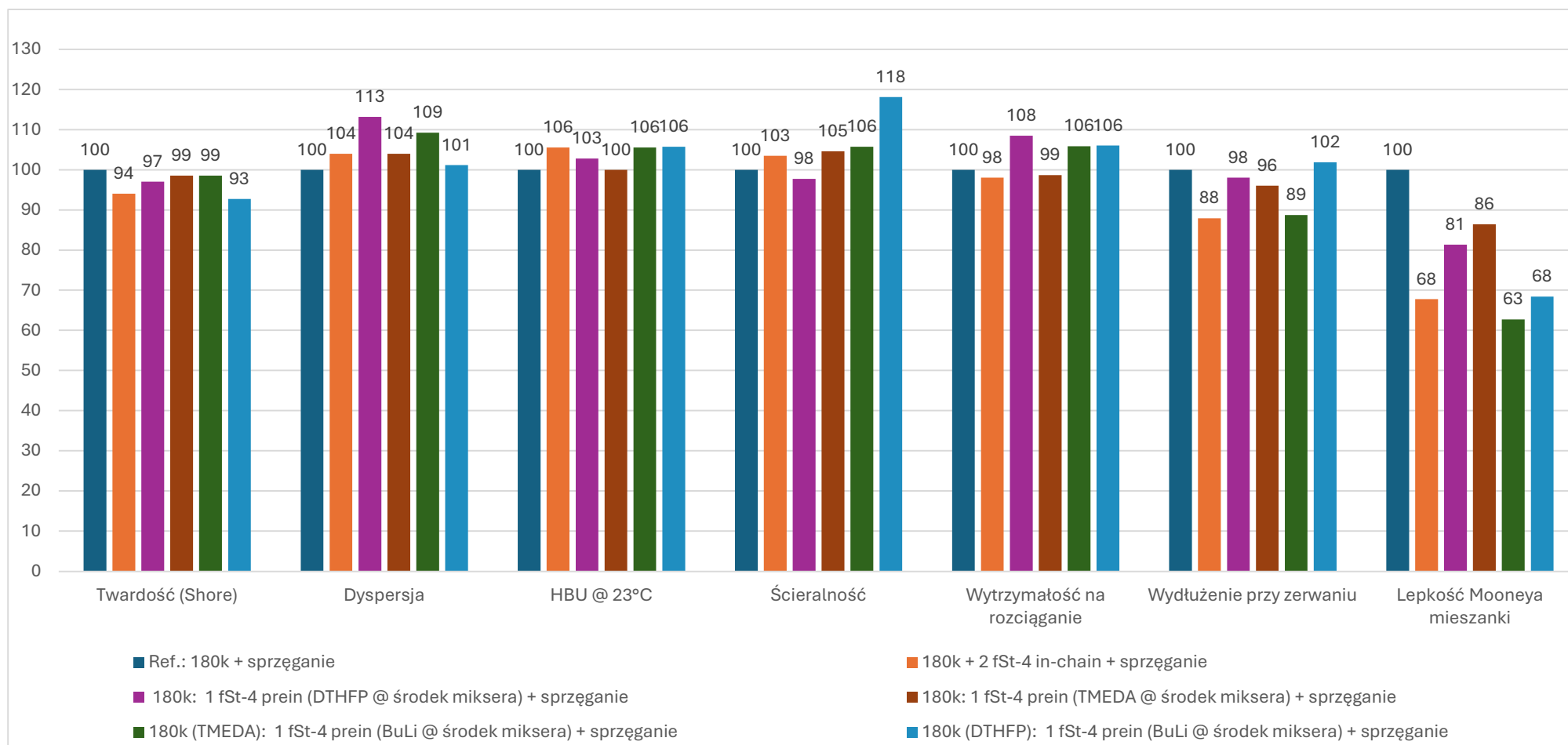
Temperatury zeszklenia zawierają się w przedziale od -24 do -22°C. Mikrostruktura jedynie w przypadku próbki syntezowanej z dodatkiem TMEDA według schematu przedstawionego na rysunku 39(B) różni się znacząco od reszty, ponieważ zawartość struktur winylowych spada tu do 47.3%. W przypadku pozostałych kopolimerów otrzymanych w trakcie tego eksperymentu zawiera się ona pomiędzy 49 a 50%.

Tabela 9. Porównanie właściwości dynamiczno-mechanicznych próbek laboratoryjnych otrzymanych w procesie ciągłym w mieszankach gumowych – różne konfiguracje dozowań.

Parametr	Ref.: 180k + sprzęganie	180k + 2 fSt- 4 in-chain + sprzęganie	180k: 1 fSt- 4 prein (DTHFP @ środek miksera) + sprzęganie	180k: 1 fSt-4 prein (1 fSt- 4 @ środek miksera) + sprzęganie	180k: 1 fSt-4 prein (TMEDA @ środek miksera) + sprzęganie	180k (TMEDA): 1 fSt-4 prein (BuLi @ środek miksera) + sprzęganie
Opory toczenia $\tan\delta$ @ 60°C [-]	0,204	0,17	0,19	0,176	0,193	0,168
Przyczepność na mokrej nawierzchni $\tan\delta$ @ 0°C [-]	0,582	0,694	0,692	0,704	0,648	0,67
Sztywność dynamiczna G^* @ 60°C [Pa]	3,63E+06	2,60E+06	3,07E+06	2,83E+06	2,98E+06	2,98E+06
Przyczepność na suchej nawierzchni J'' @ 30°C [Pa]	5,74E-08	7,57E-08	6,81E-08	7,23E-08	6,98E-08	6,52E-08
Twardość (Shore) [-]	67	63	65	64	66	66
Odbojność @ 23°C [%]	34	36	32	33	34	32
Odbojność @ 70°C [%]	60	63	61	63	61	63
Dyspersja [%]	76	79	86	87	79	83
HBU @ 23°C [%]	36	34	35	33	36	34
Ścieralność DIN [mm ³]	87	84	89	86	83	82
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	15,3	15,0	16,6	15,8	15,1	16,2
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	355	312	348	325	341	315
Lepkość Mooneya mieszanki [MU]	59	78	70	75	67	81



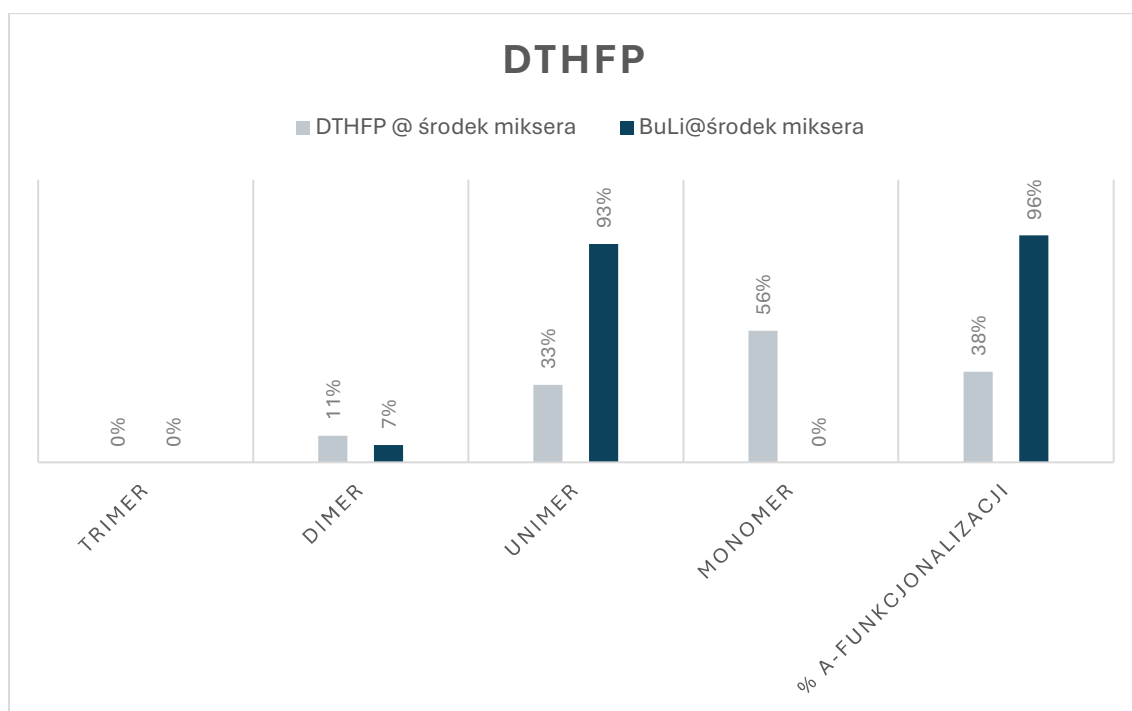
Rysunek 39. Porównanie właściwości dynamiczno-mechanicznych próbek laboratoryjnych otrzymanych w procesie ciągłym w mieszankach gumowych - różne konfiguracje dozowań. Wartości na wykresach przedstawiają indeks, polepszenie lub pogorszenie danego parametru względem referencji, a nie rzeczywistą wartość. (1/2)



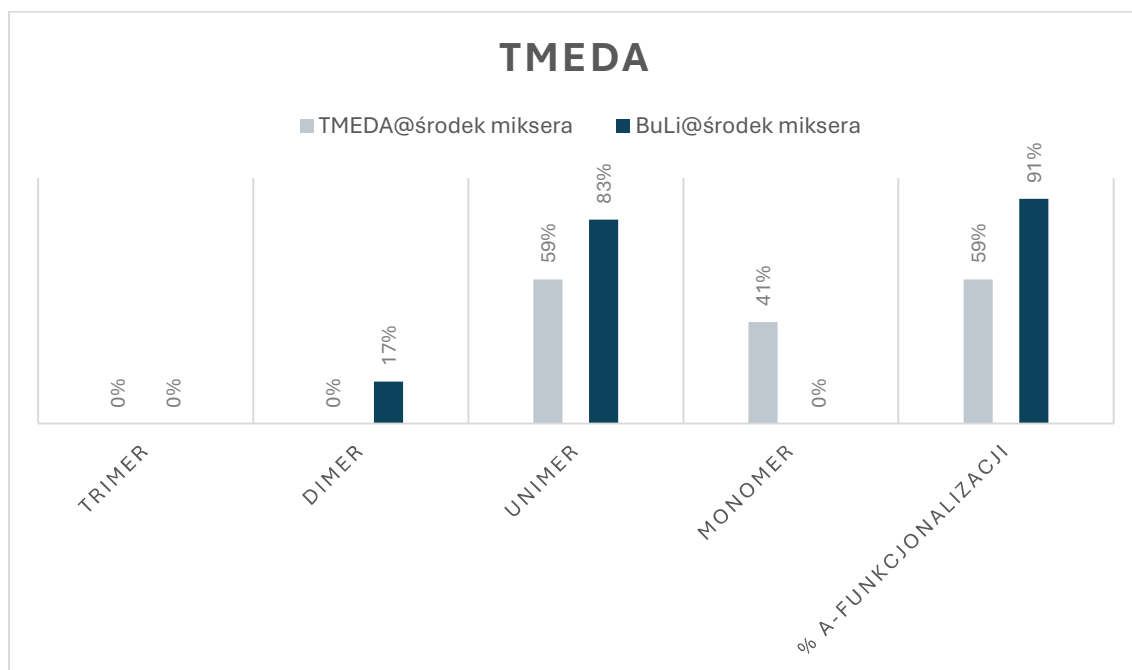
Rysunek 40. Porównanie właściwości dynamiczno-mechanicznych próbek laboratoryjnych otrzymanych w procesie ciągłym w mieszankach gumowych - różne konfiguracje dozowań. Wartości na wykresach przedstawiają indeks, polepszenie lub pogorszenie danego parametru względem referencji, a nie rzeczywistą wartość. (2/2)

Wyniki zebrane na rysunkach 40 i 41 pokazują bardzo zbliżone wyniki parametrów dynamicznych w przypadku zastosowania pre-inicjatorów, w których modyfikator polarny (DTHFP lub TMEDA) był w pierwszej kolejności mieszany z fSt-4 przed inicjacją reakcji n-butylolem. Co więcej, kauczuki te osiągnęły porównywalne opory toczenia i przyczepność na mokrej nawierzchni jak wulkanizat sporządzony z wykorzystaniem kauczuku funkcyjalizowanego dwa razy większą ilością fSt-4 w sposób „in-chain”. Powyższe wyniki pokazują jak istotny wpływ na właściwości wulkanizatu ma α -funkcjonalizacja. W wypadku procesu ciągłego nie widać już tak wyraźnych różnic w sztywności dynamicznej (G^*) jak i przyczepności jak miało to miejsce w porównaniu kauczków otrzymanych w procesie okresowym. Również należy zwrócić uwagę, że kauczuki z efektywnym pre-inicjatorem osiągnęły zbliżone opory toczenia jak wulkanizat z dwukrotnie większą ilością fSt-4, gdzie w procesie okresowym były to aż 3 mery. Polepszenie oporów toczenia wobec referencji wynosi tylko 17% wobec 25% w procesie okresowym. W przypadku właściwości mechanicznych, wytrzymałości na rozciąganie i wydłużeniu przy zerwaniu widać różnice nawet do 10%, które jednak nie korelują w tym wypadku ani z umiejscowieniem grupy funkcyjnej ani sposobem tworzenia pre-inicjatora. Wartości lepkości Mooneya mieszanek w wypadku kopolimerów, które uzyskały najlepsze właściwości dynamiczne ulegają znacznemu wzrostowi o 32-37%, gdzie kauczuki otrzymane według schematu na rysunku 39(A) z podawaniem modyfikatora na środek miksera tylko o 14-19%. Polepszenie parametrów użytkowych produktu skutkuje w tym wypadku znacznym pogorszeniem przerobowości kauczuku co najprawdopodobniej spowodowane jest dużo większym oddziaływaniem grup funkcyjnych z wypełniaczem.

Widać także znaczne różnice pomiędzy sposobami tworzenia pre-inicjatora i osiąganymi wydajnościami α -funkcjonalizacji. Na rysunkach 42 i 43 przedstawiono różnice jakie spowodowała zmiana kolejności dozowania reagentów na układ przygotowanych mikserów statycznych. W przypadku obu modyfikatorów zdecydowanie lepszą wydajność osiągnięto przez zmieszanie w pierwszej kolejności modyfikatora polarnego z fSt-4, a dopiero późniejszą inicjację. Gdy próbowano na pierwszym mikserze statycznym mieszać funkcyjną pochodną styrenu z n-butylolem w pre-inicjatorach pozostawał nieprzereagowany monomer w ilości 56% przy zastosowaniu DTHFP i 41% dla układu z TMEDA.



Rysunek 41. Wpływ kolejności dodawania DTHFP i n-BuLi na tworzenie oligomerów fSt-4 podczas syntezy pre-inicjatorów w procesie ciągłym.



Rysunek 42. Wpływ kolejności dodawania TMEDA i n-BuLi na tworzenie oligomerów fSt-4 podczas syntezy pre-inicjatorów w procesie ciągłym.

Przeprowadzone badania pozwoliły potwierdzić wnioski płynące z badań prowadzonych podczas optymalizacji syntezy pre-inicjatora w procesie okresowym o potrzebie

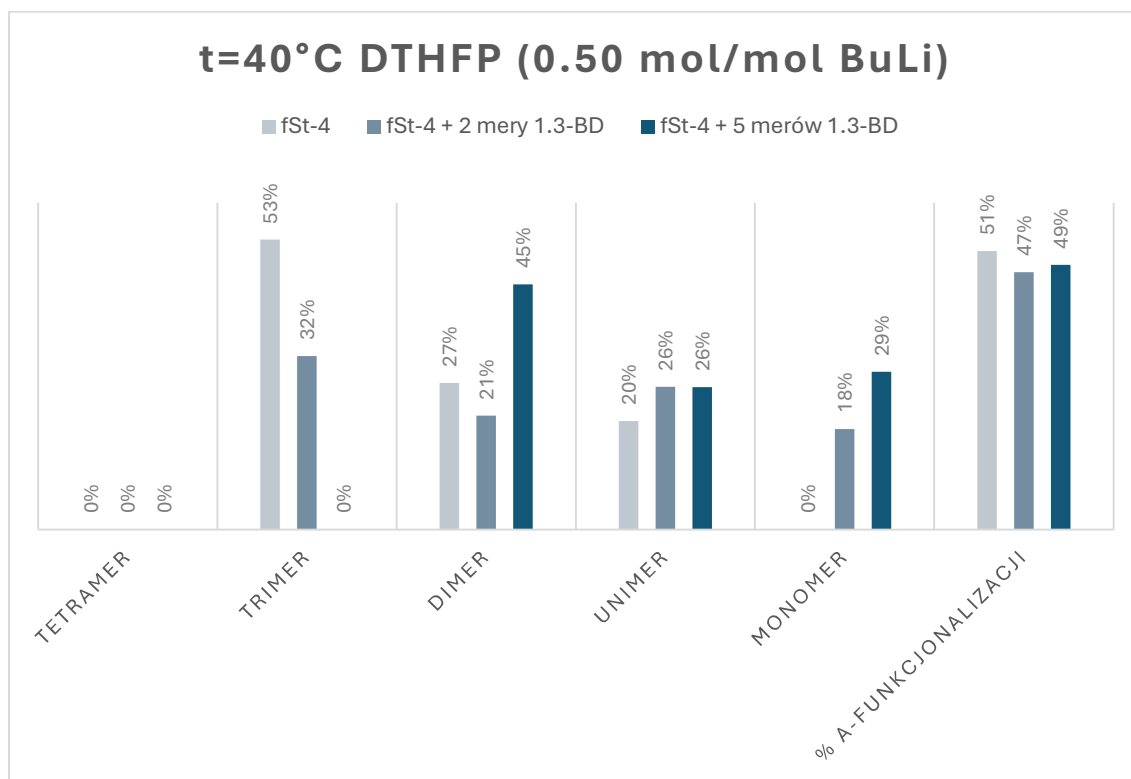
zmieszania fSt-4 z modyfikatorem polarnym przed zainicjowaniem reakcji z użyciem n-BuLi.

4.5.3. Wpływ temperatury reakcji i użytego modyfikatora polarnego na tworzenie preinicjatorów z fSt-4 dla kauczków o niskiej temperaturze zeszklenia

Synteza kauczków SBR o niskiej temperaturze zeszklenia wymaga zastosowania niskich stosunków molowych modyfikatorów polarnych takich jak TMEDA i DTHFP. Wynika to z potrzeby znacznego obniżenia ilości tworzących się izomerycznych struktur winylowych butadienu. Zbadano możliwość efektywnej syntezy pre-inicjatorów fSt-4 w przypadku zastosowania DTHFP w ilości 0.50 mol/mol BuLi oraz TMEDY 0.62 mol/mol BuLi mol. Zastosowano kolejność dozowań dającą lepszą wydajność zgodnie z opisem w rozdziale 4.5.2. dodając dodatkowo do strumienia heksanu 2 i 5 merów 1.3-butadienu. Schemat kolejności dozowań do syntezy pre-inicjatora jest przedstawiony na rysunku 39. Dodatkowo zwiększono temperatury reakcję do 40 i 60°C. Wyniki HPLC-GPC powstałych pre-inicjatorów przedstawiono na Rysunkach 44–47. zaobserwowano istotny wpływ temperatury prowadzenia reakcji inicjacji na skład powstających oligomerów oraz efektywność α -funkcjonalizacji przy użyciu pre-inicjatorów zawierających funkcjonalny monomer fSt-4. Badania przeprowadzono w obecności dwóch różnych modyfikatorów polarnych – DTHFP i TMEDA, w układach z 2- i 5-merami BD, jak również w warunkach bez dodatku jednostek butadienowych. 1.3-butadien zastosowano ponownie w celu sprawdzenia czy w optymalnym układzie dozowań będzie on efektywniej działał. Stężenia modyfikatorów dobrano w taki sposób, aby uzyskać polimery o niższej T_g .

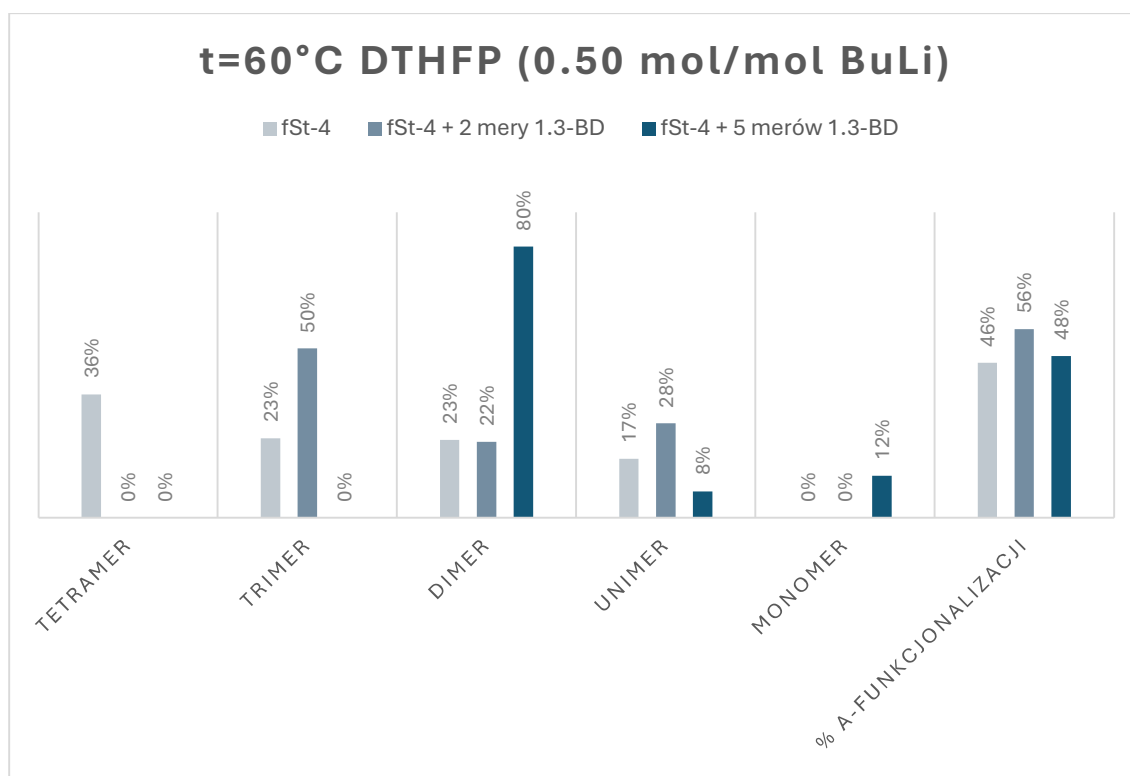
Synteza pre-inicjatora z DTHFP (0.5 mol/mol BuLi)

Zastosowanie DTHFP w ilości 0,5 mol/mol BuLi w syntezie pre-inicjatora skutkowało osiągnięciem bardzo niskiej wydajności α -funkcjonalizacji. Zarówno w przypadku niższej temperatury, 40°C, jak w wypadku prowadzenia reakcji w 60°C wydajność α -funkcjonalizacja oscylowała w okolicach 50% (rysunek 44 i 45). Podstawową różnicą jest ilość przereagowanego fSt-4, który w wyższej temperaturze osiągał wyższe stopnie konwersji. Wraz ze wzrostem temperatury układ miał tendencję do tworzenia dłuższych frakcji oligomerycznych co było niepożądane pomimo zwiększenia stopnia przereagowania fSt-4.



Rysunek 43. Rozkład oligomerów i stopień α -funkcjonalizacji dla układu z modyfikatorem DTHFP (0.50 mol/mol n-BuLi) w temperaturze 40 °C.

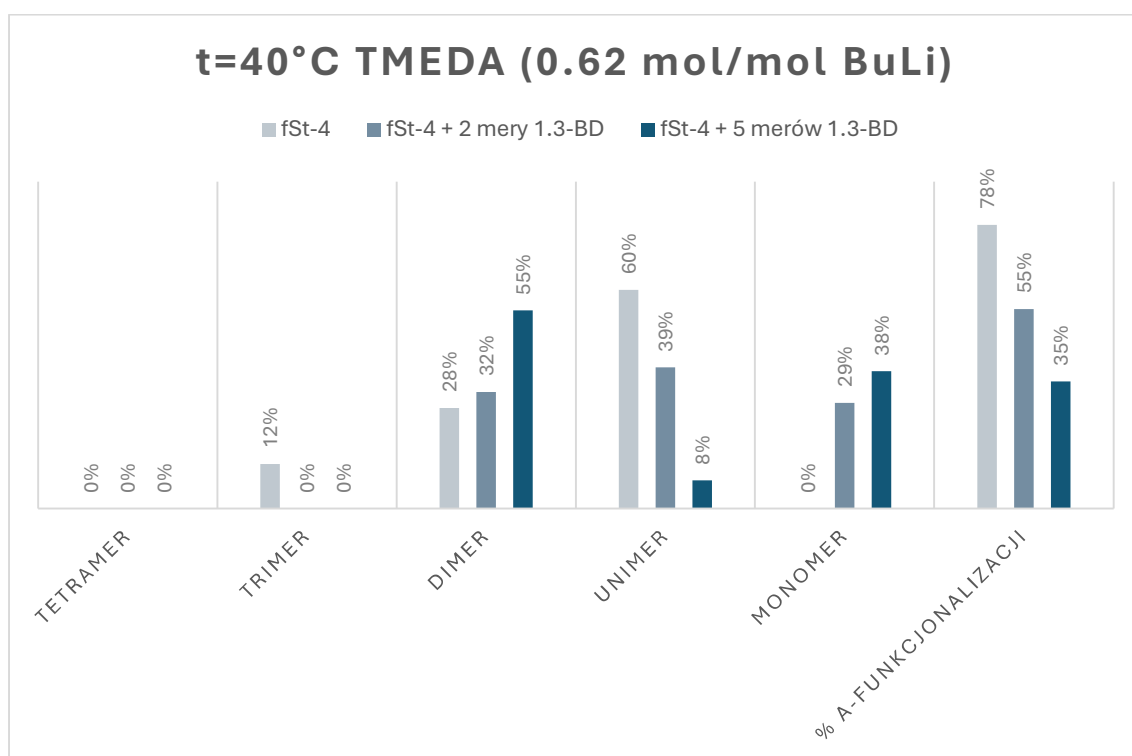
Zastosowanie stosunku molowego DTHFP 0.50 mol/mol n-BuLi nie pozwoliło na uzyskanie w badanych warunkach zadowalających wydajności α -funkcjonalizacji. W układach bez dodatku 1.3-BD silnie preferowane było tworzenie dłuższych struktur oligomerycznych. Razem ze wzrostem ilości merów 1.3-BD dodanych do układu ilość nieprzereagowanego fSt-4 rośnie do 29%. W podwyższonej do 60°C temperaturze reakcji ilość monomeru udało się ograniczyć jednak, analiza jest bardzo utrudniona ze względu na brak separacji pików na elugramie.



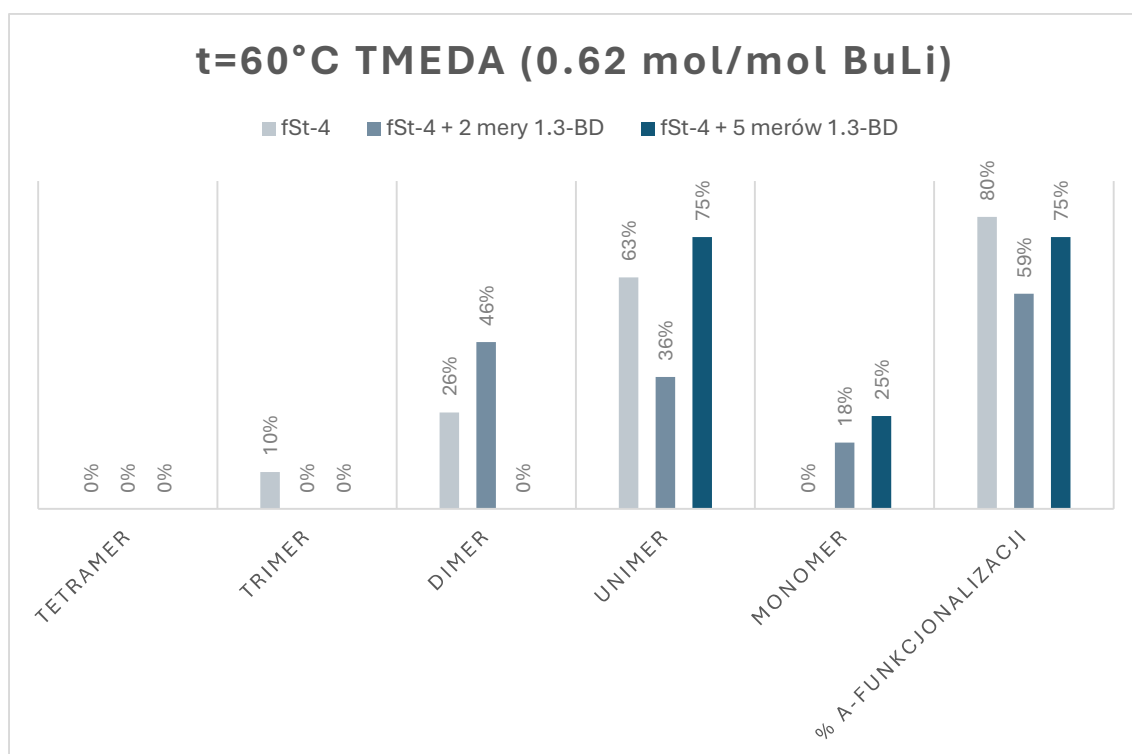
Rysunek 44. Rozkład oligomerów i stopień α -funkcjonalizacji dla układu z modyfikatorem DTHFP (0.5 mol/mol BuLi) w temperaturze 60 °C.

Synteza pre-inicjatora z TMEDA (0.62 mol/mol BuLi)

W przypadku modyfikatora TMEDA obserwowano podobne tendencje do nakładania się sygnałów pochodzących od różnych frakcji dla reakcji z udziałem 1.3-butadienu. Jednak wydajność α -funkcjonalizacji rosła wraz ze wzrostem temperatury. W niższej temperaturze (40 °C) w układach z dodatkiem 1.3-butadienu pozostawało więcej nieprzereagowanego monomeru funkcyjnego nawet do 38%. Pomimo obniżenia ilości modyfikatora polarnego poniżej 1.00 mol/mol BuLi w układach bez dodatku 1.3-butadienu uzyskano dobrą wydajność funkcyjnalizacji na poziomie ~80%. Wydajność tych reakcji nie zmieniała się wraz ze zmianą temperatury reakcji, udziały poszczególnych frakcji oligomerów był na zbliżonym poziomie. Natomiast w przypadku syntezy oligomerów mających 2 i 5 merów butadienu układy te zachowały się już w sposób odwrotny niż dla DTHFP i wraz ze wzrostem temperatury udział dłuższych frakcji oligomeru malał. W przypadku próbki fSt-4 + 5 merów 1.3-BD w temperaturze 60°C widać wyraźną poprawę i zwiększenie ilości unimerów, jednak wynik 74% jest na pewno nałożeniem się różnych struktur, gdyż sygnał ten był bardzo szeroki i posiadał znacznie większą dyspersyjność. Realna wydajność będzie na pewno niższa.



Rysunek 45. Rozkład oligomerów i stopień α -funkcjonalizacji dla układu z modyfikatorem TMEDA (0.62 mol/mol BuLi) w temperaturze 40 °C.



Rysunek 46. Rozkład oligomerów i stopień α -funkcjonalizacji dla układu z modyfikatorem TMEDA (0.62 mol/mol BuLi) w temperaturze 60 °C.

W przypadku pre-inicjatorów z dodatkiem 1,3-butadienu nie można jednoznacznie określić udziału poszczególnych frakcji oligomerów ze względu na nakładanie się sygnałów poszczególnych frakcji. Obszary do policzenia proporcji pomiędzy poszczególnymi frakcjami zostały dobrane arbitralnie na podstawie doświadczenia z wcześniejszych analiz. Zaobserwowane różnice sugerują wyraźne zróżnicowanie w mechanizmie oddziaływania modyfikatora polarnego z centrum aktywnym i potwierdzają konieczność indywidualnej optymalizacji parametrów syntezy dla każdego rodzaju modyfikatora. Co więcej, ze względu na konieczność zastosowanie mniejszych ilości modyfikatora polarnego, aby uzyskać niższy udział struktur winylowych, dla kauczuków o niskiej T_g (ok. -60°C) modyfikator TMEDA jest lepszym wyborem. Dodatek 1,3-butadienu do pre-inicjatora zdaje się nie mieć uzasadnienia.

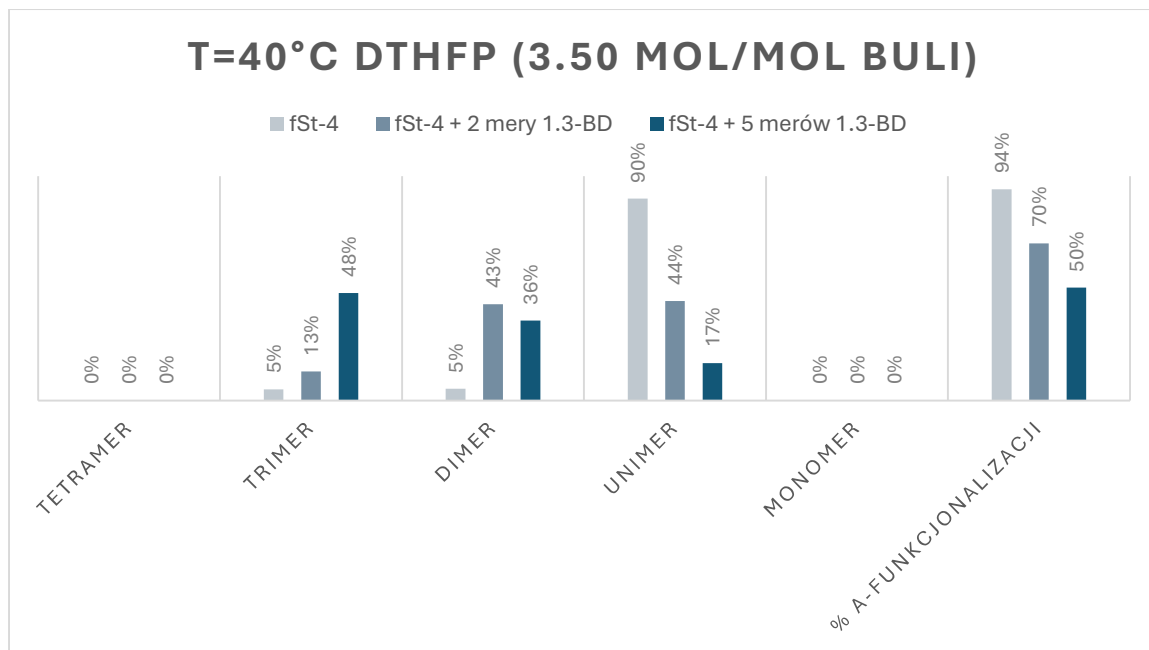
4.5.4. Wpływ temperatury reakcji i użytego modyfikatora polarnego na tworzenie preinicjatorów z fSt-4 dla kauczuków o wysokiej temperaturze zeszklenia

Wykonane badania wykazały, że w przypadku zastosowania większych ilości modyfikatora polarnego odpowiednich dla kauczuków o wysokiej temperaturze zeszklenia układy reakcyjne zachowują się w sposób odmienny niż ten opisany w rozdziale 5.4.3.. Ponownie wykorzystano dwa modyfikatory polarne, które we wcześniejszych badaniach dawały najlepsze rezultaty. Zastosowano stosunek modyfikatorów DTHFP 3.5 mol/mol BuLi oraz 4.2 mol/mol BuLi TMEDA. Powtórzono reakcje z samym fSt-4 oraz dodatkiem 1,3-butadienu w tworzeniu pre-inicjatora w dwóch temperaturach 40°C i 60°C .

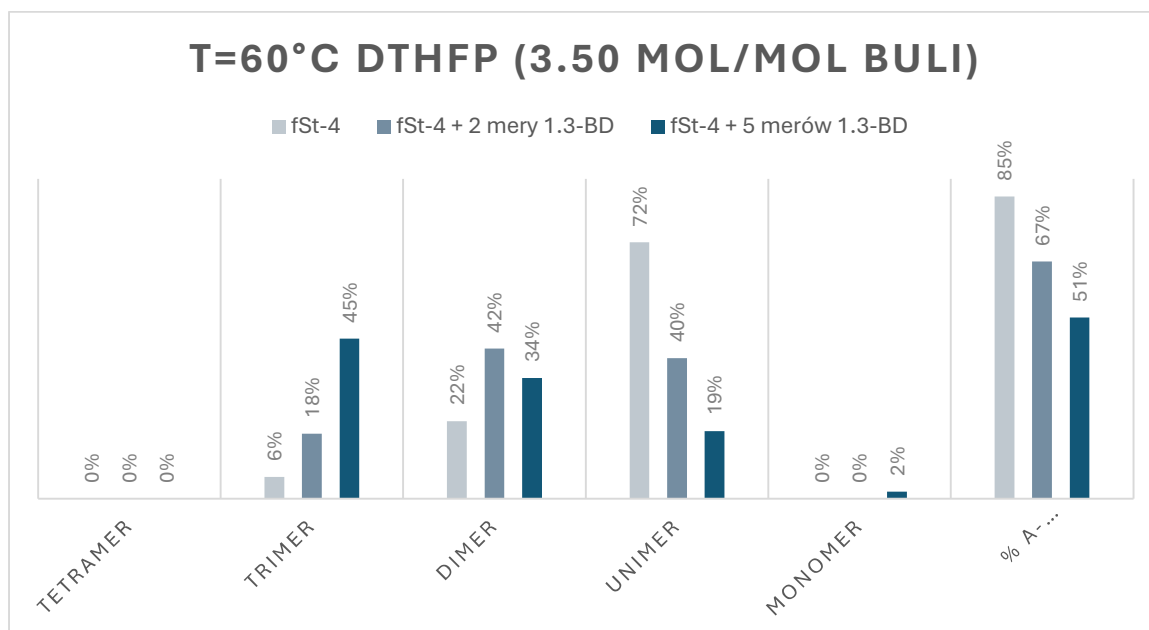
Synteza pre-inicjatora z DTHFP (3.5 mol/mol BuLi)

Spadek wydajności α -funkcjonalizacji obserwowany przy niższym stosunku molowym DTHFP nie występował w przypadku układów bez 1,3-BD. Reakcja w obu temperaturach zachowywała się podobnie wykazując dobrą wydajność α -funkcjonalizacji choć w podwyższonej temperaturze spadła z 94% do 85%. Widoczny jest ten sam trend, który został zaobserwowany w przypadku niższych stosunków molowych. Większa temperatura reakcji promuje powstawanie dłuższych oligomerów co prowadzi do redukcji wydajności funkcjonalizacji. W wypadku zastosowania DTHFP 3.50 mol/mol BuLi nieprzereagowany fSt-4 występował tylko w jednym przypadku

w temperaturze 60°C i przy dodatku pentameru 1.3-butadienu. Jednak, ilość nieprzereagowanych monomerów w tym układzie jest mniejsza i spadła dla analogicznych próbek do 2% (rysunek 49).



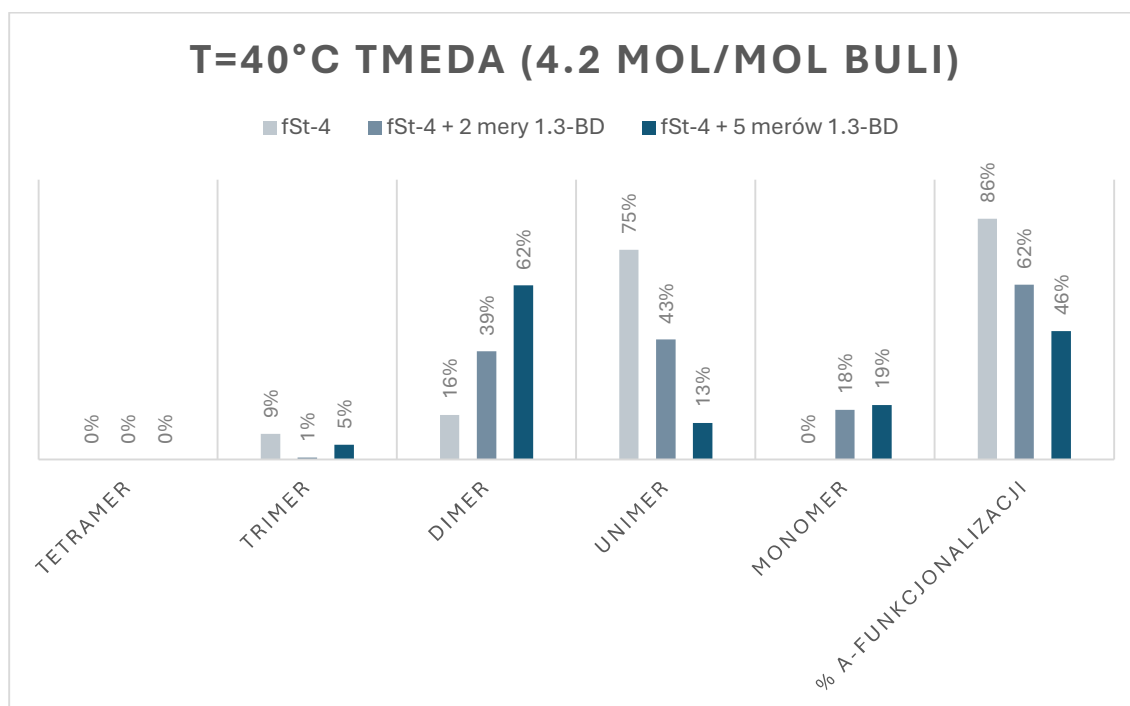
Rysunek 47. Rozkład oligomerów i stopień α -funkcjonalizacji dla układu z modyfikatorem DTHFP (3.5 mol/mol BuLi) w temperaturze 40 °C.



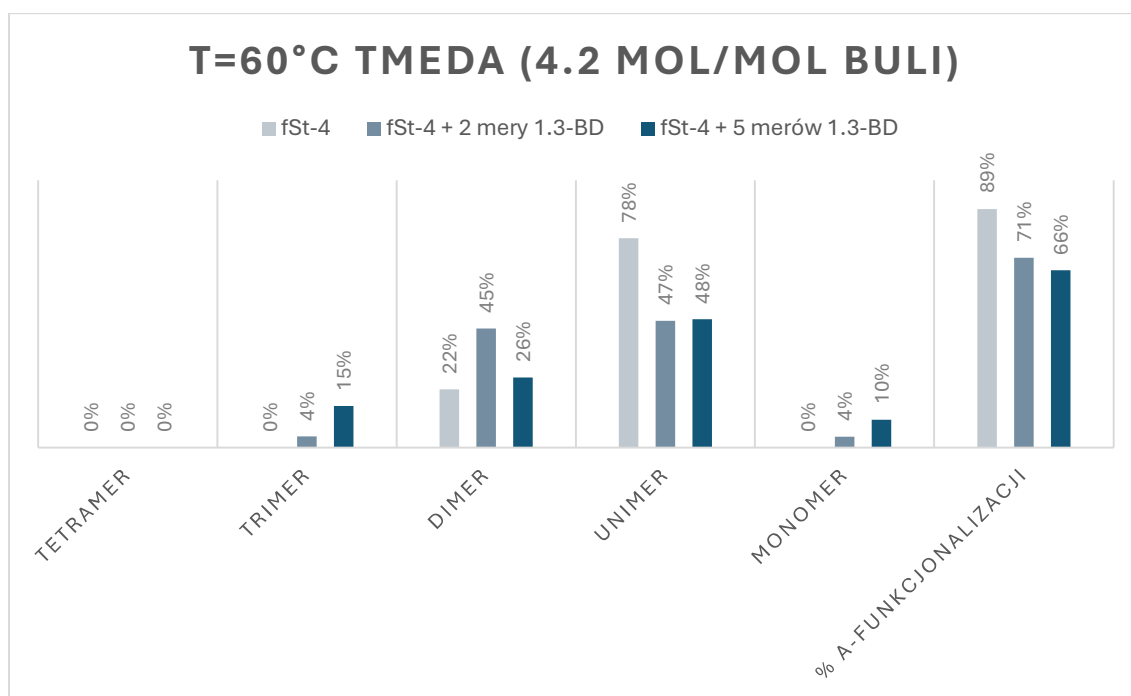
Rysunek 48. Rozkład oligomerów i stopień α -funkcjonalizacji dla układu z modyfikatorem DTHFP (3.5 mol/mol BuLi) w temperaturze 60 °C.

Synteza pre-inicjatorów z TMEDA (4.2 mol/mol BuLi)

Wykorzystując większe ilości TMEDY 4.2 mol/mol BuLi również przyspieszono efektywność inicjacji fSt-4 w obu badanych temperaturach. Zarówno w 40°C jak i w 60°C widzimy mniej nieprzereagowanych monomerów niż, w wypadku stosunku molowego TMEDY 0.62 mol/mol BuLi. Jeżeli do reakcji dodano dodatkowy monomer, 1.3-butadien, ilość nieprzereagowanego fSt-4 jest wyższa niż dla DTHFP. W przypadku zastosowania wyższej temperatury, podobnie jak poprzednio, widzimy przesunięcie w kierunku tworzenia dłuższych oligomerów, w szczególności dla układów z dodatkiem dienu. Przy stosunku molowym 4.2 mol/mol BuLi bez obecności 1.3-BD uzyskano zadowalającą wydajność α -funkcjonalizacji w przedziale 86-89% (rysunek 50 i 51).



Rysunek 49. Rozkład oligomerów i stopień α -funkcjonalizacji dla układu z modyfikatorem TMEDA (4.20 mol/mol BuLi) w temperaturze 40 °C.



Rysunek 50. Rozkład oligomerów i stopień α -funkcjonalizacji dla układu z modyfikatorem TMEDA (4.20 mol/mol BuLi) w temperaturze 60 °C.

W przypadku układów reakcyjnych zawierających 1,3-butadien nie jest możliwe jednoznaczne określenie udziału poszczególnych frakcji oligomerów w sposób absolutny. Ze względu na częściowe nakładanie się sygnałów analitycznych w stosowanej metodzie oznaczeń, możliwa jest jedynie ocena ilościowych tendencji na podstawie jakościowego profilu rozdziału. Trzeba założyć, że realna wydajność funkcjonalizacji jest niższa. Wyniki zdecydowanie wykluczają użycie 1.3-BD w tworzeniu pre-inicjatorów z pochodnych styrenu również w syntezach z wykorzystaniem większych stosunków molowych modyfikatorów polarnych. Zabieg ten nie przynosi istotnych korzyści z punktu widzenia wydajności α -funkcjonalizacji. Zaobserwowane różnice w składzie mieszaniny reakcyjnej wskazują na istotne zróżnicowanie w mechanizmie oddziaływania modyfikatorów polarnych z centrum aktywnym, co z kolei podkreśla konieczność indywidualnej optymalizacji parametrów syntezy w zależności od charakteru zastosowanego modyfikatora. Jednak oba z modyfikatorów prowadziły do osiągnięcia zadowalającej wydajności funkcjonalizacji w pozycji alfa od 85 do 94%.

4.6. Porównanie kauczuków otrzymanych z wykorzystaniem pre-inicjatora fSt-4 w skali laboratoryjnej i produkcyjnej

Na podstawie przeprowadzonych badań syntezowano kauczuki wykorzystując do inicjacji polimeryzacji opisane wcześniej pre-inicjatory. Polimeryzację prowadzono w laboratoryjnej instalacji ciągłej każdorazowo otrzymując około 4 kg polimeru. Proces prowadzono w kaskadzie trzech reaktorów w temperaturze 78°C w stężeniu 15%. Mieszanina reakcyjna była zbierana do 20L kanistrów i później destylowana z parą wodną w celu wydzielenia produktów. Kauczuk suszono w suszarkach konwekcyjnych. Suchy kauczuk poddano opisanym wcześniej analizą (rozdział 4.4.1). Z próbek, które posiadały porównywalne parametry wykonano mieszanki gumowe i wulkanizaty do dalszych badań właściwości dynamiczno-mechanicznych. Pozwoliło to na porównanie wpływu zastosowanej metody otrzymywania kauczuku na produkt końcowy jakim był wulkanizat mający mieć zastosowanie w bieżniku opony samochodowej.

Do wytworzenia kauczuków w skali produkcyjnej zastosowano opracowaną metody. metodę α -funkcjonalizacji łańcucha kopolimeru SBR polegającej na zastosowaniu modyfikatora polarnego w syntezie tzw. pre-inicjatora z funkcyjnej pochodnej styrenu fSt-4. Kluczowe okazało się dodawanie reagentów w odpowiedniej kolejności. Do próby produkcyjnej zdecydowano się zastosować układ z DTHFP w ilości 3.2 mol/mol BuLi. Układ reakcyjny był zbliżony do tego stosowanego w skali laboratoryjnej. Zachowano najważniejsze parametry procesu. Czas reakcji pre-inicjatora również wynosił 5 minut, temperatura reakcji była zbliżona do pokojowej. Polimeryzacja była prowadzona w trzech reaktorach przy obciążeniu 3.2 t/h, stężenie monomerów wynosiło 24%, a temperatura polimeryzacji w każdym z reaktorów była ustalona na 78°C. Kopolimer był stabilizowany po czym wydzielano go z rozpuszczalnika w procesie destylacji z parą wodną oraz suszony. Podczas próby wystąpiły problemy z suszeniem produktu co spowodowało wyprodukowanie dużych ilości kauczuku o zbyt dużej (>0.7% wt.) wilgoci. Po około 10 godzinach dostosowano parametry suszenia i osiągnięto wymaganą zawartość wilgoci. Zebrano w sumie ok. 63 ton kauczuku spełniającego określone wymagania produktu dotyczące budowy chemicznej kopolimeru jak i jakościowe gotowych kostek kauczuku.

W celu oceny wydajności syntezy pre-inicjatora, a przy tym zasadności skalowalności opracowanej metody α -funkcjonalizacji SBR, przeprowadzono porównanie właściwości mieszanek gumowych otrzymanych z kauczuku wytworzonego

podczas próby technicznej w skali produkcyjnej z próbkami otrzymanymi w warunkach laboratoryjnych. Bezpośrednia analiza pre-inicjatora nie była możliwa z powodu braku odpowiedniego króćca poborowego. We wszystkich porównywanych kauczukach zawartość związku funkcyjnego (fSt-4) została utrzymana na tym samym poziomie około 1 mola. Dodatkowo, jako punkt odniesienia, przygotowano próbkę referencyjną zawierającą kauczuk bez grup funkcyjnych. Wulkanizaty wytworzone z syntezowanych kauczuków zostały poddane badaniom właściwości mechaniczno-dynamicznych, a uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 52 oraz rysunku 53. Wyniki te potwierdzają, że opracowana koncepcja α -funkcjonalizacji za pomocą monomeru fSt-4 jest skuteczna również w warunkach przemysłowych i prowadzi do otrzymania kauczuku o poprawionych właściwościach. Wprowadzenie jednej jednostki fSt-4 na początek łańcucha pozwoliło na redukcję oporów toczenia o około 20% w stosunku do próbki referencyjnej. W przypadku próbki produkcyjnej, odnotowano jednak niższą poprawę przyczepności na mokrej nawierzchni w porównaniu do analogicznej mieszanki uzyskanej z kauczuku otrzymanego w skali laboratoryjnej. Może to wynikać z różnicy w temperaturze zeszklenia mieszanek gumowych widocznych na krzywych DMA. Próbka produkcyjna charakteryzowała się temperaturą zeszklenia niższą o 2,5 °C (–12,5 °C) względem mieszanek z kauczuków laboratoryjnych pomimo braku istotnych różnic w mikrostrukturze kopolimerów (określonej metodami ATR-FTIR i ¹H NMR). Rozbieżność ta może wskazywać na obecność subtelnych zmian w budowie łańcuchów polimerowych wynikających z odmiennych efektywności reakcji sprzęgania czy innych rozkładów mas molowych. W przypadku procesów ciągłych wyznaczenie rzeczywistej efektywności sprzęgania jest bardzo trudne ze względu na wysokie dyspersyjności wyznaczonych mas molowych. Przyczyną może być także wpływ warunków technologicznych, takich jak profil mieszania w reaktorach ciągłych, inny sposób kontroli temperatury oraz obecność zanieczyszczeń o charakterze protonodonorowym, które mogą zakłócać inicjację i propagację reakcji polimeryzacji anionowej przez częściową terminację procesu. Potwierdzeniem tych różnic jest obserwacja, że dla osiągnięcia porównywalnych wartości liczbowo średnich mas molowych (M_n) w skali przemysłowej konieczne było zastosowanie ok. 10% większej ilości inicjatora w porównaniu do warunków laboratoryjnych. Jednocześnie, uzyskanie zakładanego udziału 50% struktur winylowych jednostek butadienowych wymagało mniejszej o około 13% ilości modyfikatora polarnego DTHFP, co sugeruje odmienną efektywność działania modyfikatora w różnych skalach prowadzenia reakcji. Podobnie jak w przypadku

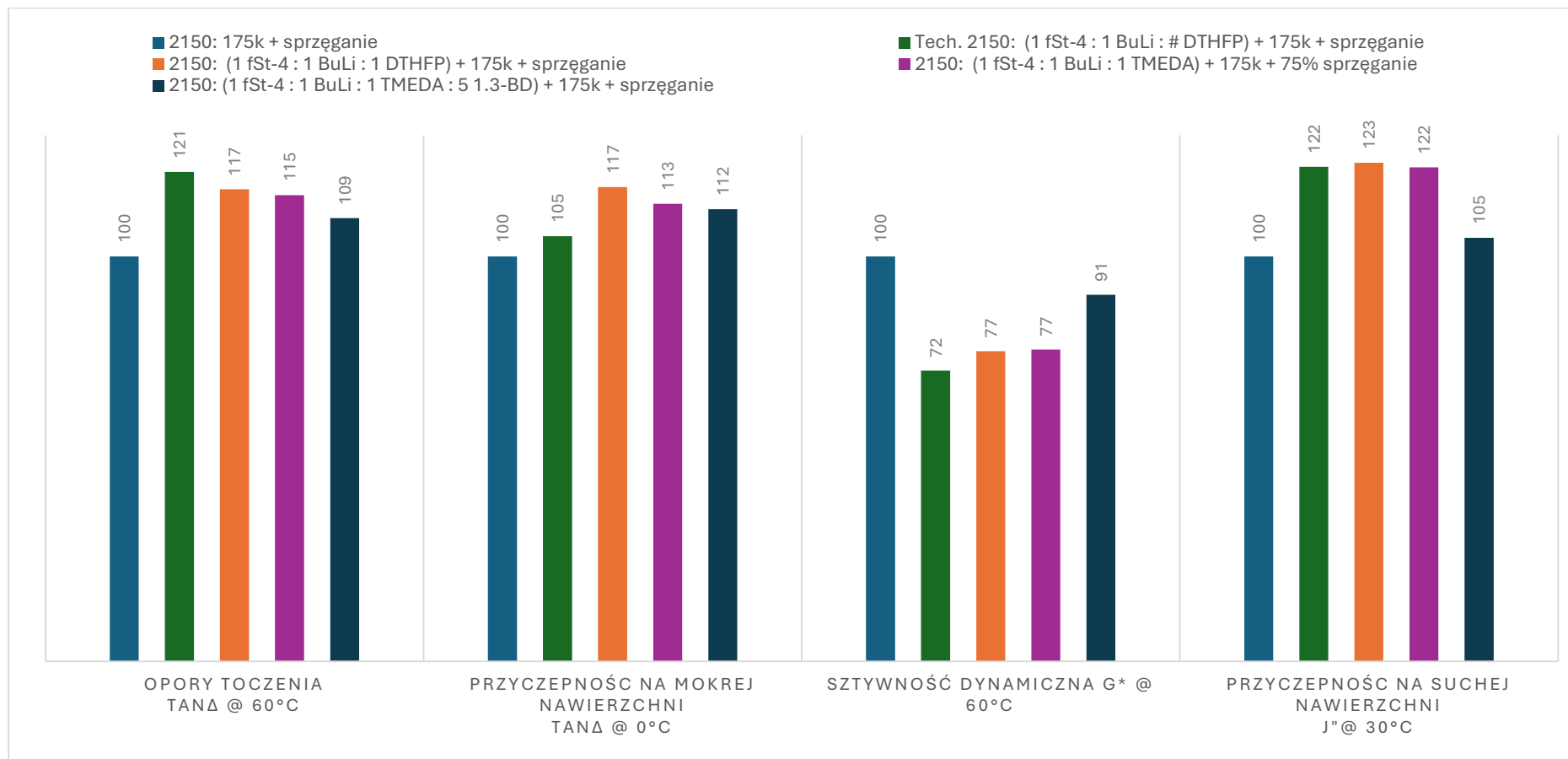
kopolimerów otrzymanych w skali laboratoryjnej, również dla materiałów produkcyjnych zaobserwowano pogorszenie parametrów przetwórczych mieszanek gumowych, wyrażone przez wzrost lepkości Mooneya mieszanek, co może świadczyć o zwiększonej interakcji polimer–wypełniacz wynikającej z obecności grup funkcyjnych.

Tabela 10. Porównanie kauczków otrzymanych w skali produkcyjnej z otrzymanymi w skali laboratoryjnej

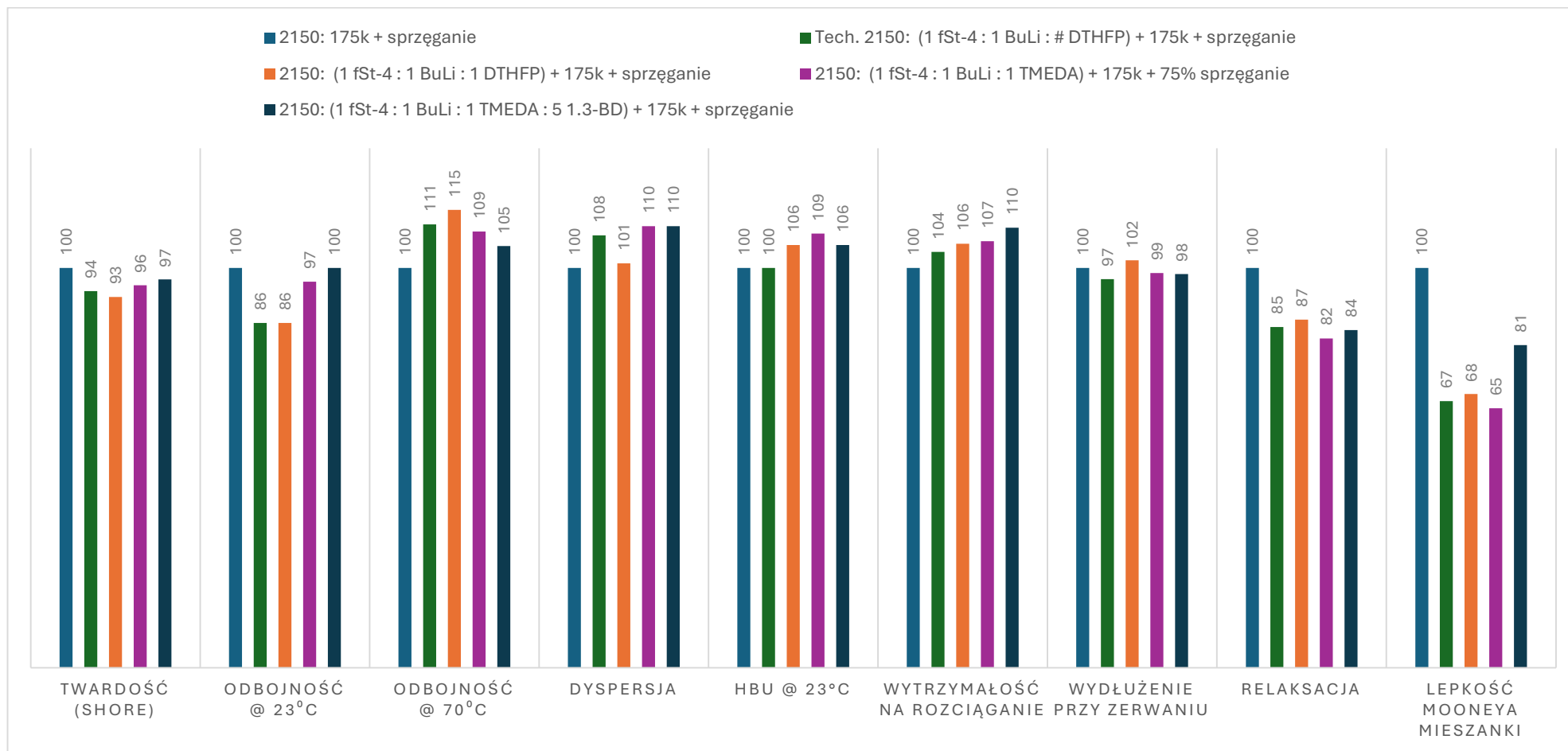
Warunki kopolimeryzacji	MV	Mn [kg/mol]	Mw [kg/mol]	Mz [kg/mol]	Mw/Mn	Tg [°C]	Styrene [%]	Winył [%]	fSt-4 [mol/mol I*]
2150: 175k + 75% SiCl₂	66	242.1	465.7	998.6	1.92	-20.5	21.72	49.35	0.00
Prod. 2150: (1 fSt-4 : 1 BuLi : 1 TMEDA) + 175k + sprzęganie	71	228.7	452.5	942.2	1.98	-23.7	21.1	49.3	1.04
2150: (1 fSt-4 : 1 BuLi : 1 DTHFP) + 175k + sprzęganie	66	218.0	433.3	908.1	1.99	-19.5	21.68	49.43	1.11
2150: (1 fSt-4 : 1 BuLi : 1 TMEDA) + 175k + 75% sprzęganie	67	236.7	378.7	623.7	1.60	-21.0	21.44	50.35	1.00
2150: (1 fSt-4 : 1 BuLi : 1 TMEDA : 5 1.3- BD) + 175k + sprzęganie	69	252.5	530.3	1276.0	2.10	-19.4	21.81	48.97	1.05

Tabela 11. Porównanie właściwości dynamiczno-mechanicznych kauczuku otrzymanego w skali produkcyjnej z laboratoryjnymi w mieszankach gumowych w wartościach liczbowych.

	Referencja	Produkcyjna	Laboratorium		
<i>Parametr</i>	2150: 175k + sprzęganie	Tech. 2150: (1 fSt-4 : 1 BuLi : # DTHFP) + 175k + sprzęganie	2150: (1 fSt-4 : 1 BuLi : 1 DTHFP) + 175k + sprzęganie	2150: (1 fSt-4 : 1 BuLi : 1 TMEDA) + 175k + 75% sprzęganie	2150: (1 fSt-4 : 1 BuLi : 1 TMEDA : 5 1.3-BD) + 175k + sprzęganie
Opory toczenia $\tan\delta$ @ 60°C [-]	0.211	0.167	0.176	0.179	0.191
Przyczepność na mokrej nawierzchni $\tan\delta$ @ 0°C [-]	0.601	0.631	0.704	0.679	0.671
Sztywność dynamiczna G^* @ 60°C [Pa]	3.69E+06	2.65E+06	2.83E+06	2.84E+06	3.34E+06
Przyczepność na suchej nawierzchni J'' @ 30°C [Pa]	5.87E-08	7.17E-08	7.23E-08	7.16E-08	6.14E-08
Twardość (Shore) [$^{\circ}ShA$]	69	65	64	66	67
Odbojność @ 23°C [%]	29	33	33	30	29
Odbojność @ 70°C [%]	55	61	63	60	58
Dyspersja [%]	86	93	87	95	95
HBU @ 23°C [$^{\circ}C$]	35	35	33	32	33
Ścieralność DIN [$^{\circ}C$] [mm^3]	105	93	86	101	101
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	14.9	15.5	15.8	15.9	16.4
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	319	310	325	315	314
Relaksacja [$1/MU/s$]	0.379	0.323	0.330	0.312	0.320
Lepkość Mooneya mieszanki [MU]	57	76	75	77	68



Rysunek 51. Porównanie właściwości dynamiczno-mechanicznych próbki produkcyjnej z laboratoryjnymi w mieszankach gumowych. Wartości na wykresach przedstawiają indeks, polepszenie lub pogorszenie danego parametru względem referencji, a nie rzeczywistą wartość. (1/2)



Rysunek 52. Porównanie właściwości dynamiczno-mechanicznych próbki produkcyjnej z laboratoryjnymi w mieszankach gumowych. Wartości na wykresach przedstawiają indeks, polepszenie lub pogorszenie danego parametru względem referencji, a nie rzeczywistą wartość. (2/2)

5. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

5.1. Spis użytych odczynników

L.p.	Akronim	Nazwa substancji	Czystość	Źródło
1	1,2-BD	1,2-butadien	42,50%	Dostawca wewnętrzny
2	1,3-BD	1,3-butadien	100%	Dostawca wewnętrzny
3	DMEAAE	eter bis[2-(N,N-dimetyloamino)etylu]	97%	TCI
4	DMPIP	1,4-dimetylopiperazyna	99%	Sigma-Aldrich
5	DTHFP	2,2-di(tetrahydrofurylo)propan	99%	Alfa-Aesar
6	ETE	2-(etoksyetylo)tetrahydrofuran	97%	Sigma-Aldrich
7	fSt-1	4-(4-winylobenzylo)morfolina	98%	TCI
8	fSt-2	(4-winylobenzylo)pirolidyna	98%	TCI
9	fSt-3	(4-tert-butoksy)styren	99%	Sigma-Aldrich
10	fSt-4	N-(dimetylo(winylobenzylo)sililo)-N,N-bis(trimetylosililo)amina	98%	Organika
11	Hx	Heksan	100%	Dostawca wewnętrzny
12	n-BuLi	n-butylohit	2.5 M	Sigma-Aldrich
13	PMDETA	N,N,N',N'',N''-Pentametylodietylenotriamina	98%	Sigma-Aldrich
14	sec-BuLi	sec-butylohit	1.5 M	Sigma-Aldrich
15	St	Styren	100%	Synthos
16	tert-BuLi	tert-butylohit	1.5M	Sigma-Aldrich
17	THF	tetrahydrofuran	99%	Sigma-Aldrich
18	THF-DEA	tetrahydrofurfurylo-N,N-dietyloamina	99%	PENN A KEM
19	TMEDA	N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiamina	16%	Dostawca wewnętrzny

5.2. Proces okresowy w skali laboratoryjnej

5.2.1. Synteza pre-inicjatorów z wykorzystaniem reaktorów okresowych

Reakcja tworzenia pre-inicjatorów z funkcyjnych pochodnych styrenu prowadzono w reaktorach szklanych butelkowych o pojemności 250 mL. Każdorazowo butelki były myte w wodzie i płukane kolejno w acetonie i heksanie. Suszenie butelek przed procesem odbywało się w suszarce konwekcyjnej w temperaturze 130 °C. Butelki po wyciągnięciu zostały wyposażone w mieszadła magnetyczne pokryte PTFE i zakapslowane perforowanym kapslem wraz z gumową septą. Tak przygotowane butelki były przedmuchiwane azotem za pomocą kapilary przechodzącej przez igłę wbitą do septy. W celu zapewnienia stałego przepływu ciśnienie podawanego azotu zostało ustalone na 2 bary. Po 30 minutach wyciągano igły z kapilarami zostawiając wewnątrz butelki lekki nadciśnienie azotu.

Do tak przygotowanego reaktora wprowadzano reagenty z wykorzystaniem strzykawki jednorazowej wyposażonych w zaworek odcinające oraz igły jednorazowe. Syntezę rozpoczynano od dodania do butelki 40 g rozpuszczalnika - heksanu. Po włączeniu mieszadła dodawano kolejne reagenty: modyfikator polarny, funkcyjną pochodną styrenu oraz inicjator. Założono, że stężenie centrów aktywnych w sporządzanych roztworach pre-inicjatora jest równe stężeniu dodanego butylolitu i wynosiło każdorazowo około 0.06 mol/L. Stosunki molowe oraz kolejność dodawania substratów były zgodne z opisanymi w niniejszej pracy eksperymentami. Jeżeli, nie zaznaczono inaczej to 5 minut po dodaniu butylolitu do reakcji tworzenia pre-inicjatora pobierano 24 mL mieszaniny reakcyjnej i przenoszono do reaktora 2-litrowego w celu inicjacji polimeryzacji SBR. Jednocześnie bezpośrednio po pobraniu pre-inicjatora do reaktora dodawano 2 mL izo-propanolu w celu zakończenia reakcji. Mieszanina poreakcyjna była suszona pod przedmuchem azotu.

5.2.2. Polimeryzacja anionowa z użyciem pre-inicjatora w procesie okresowym

Do prowadzenia reakcji polimeryzacji anionowej wykorzystano okresowe szklane reaktory wysokociśnieniowe Büchi Polyclave o pojemności roboczej 2 L. System wyposażony był w płaszcz grzewczo-chłodzący z olejem silikonowym, umożliwiający precyzyjną kontrolę temperatury w zakresie od -20 do 160 °C. Reaktor wyposażony jest w mieszadło mechaniczne ze sprzęgłem magnetycznym. Do reaktora doprowadzone są

linie: azotu (5 bar), próżniowa, dozowania rozpuszczalnika, inicjatora. Dodatkowo zamontowany jest port z wymienną gumową septą.

Wszystkie reakcje opisane w niniejszej pracy przeprowadzono według jednolitej procedury. Przed każdą syntezą reaktor był przygotowywany poprzez płukanie roztworem zawierającym styren rozcieńczony w heksanie z dodatkiem modyfikatora polarnego TMEDA (po ~1 mL każdej substancji na objętość reaktora). Do tak przygotowanego roztworu wprowadzano kroplami roztwór n-butyrolitu (0,045 mol/L), aż do uzyskania charakterystycznego, intensywnie pomarańczowego zabarwienia, wskazującego na obecność karboanionów styrenu. Zainicjowany układ był mieszany przez 15 minut. W przypadku utrzymania barwy (braku odbarwienia) system uznawano za aktywowany, po czym reaktor był opróżniany przy użyciu nadciśnienia azotu, a septy na króćcach wymieniane. W przypadku zaniku barwy proces przygotowania reaktora był powtarzany.

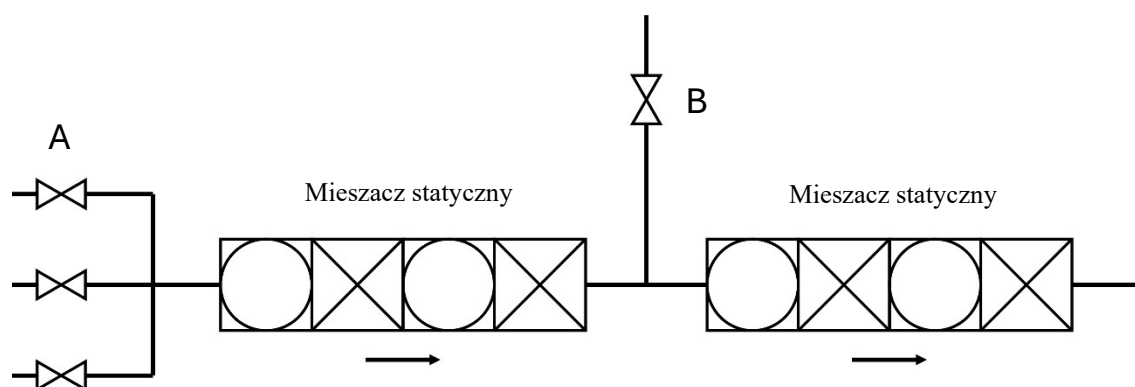
Przed przystąpieniem do właściwej polimeryzacji reaktor był osuszany poprzez obniżenie ciśnienia za pomocą pompy próżniowej, przy jednoczesnym ustawieniu temperatury płaszcza na 75 °C. Po osiągnięciu stałego podciśnienia rozpoczynano dozowanie mieszaniny reakcyjnej. W pierwszym etapie do reaktora wprowadzano 850 g osuszonego heksanu przetaczanego ciśnieniem azotu z wagi platformowej. Następnie, przy włączonym mieszadle, przez króciec wyposażony w septę dozowano ciekłe składniki mieszaniny reakcyjnej: styren oraz wybrane modyfikatory polarne jeśli nie były wprowadzane razem z pre-inicjatorem. Wykorzystano w tym celu strzykawki jednorazowe wyposażone w zaworek odcinający oraz długie igły stalowe (300 mm). W dalszej kolejności, za pomocą elastycznego węża wykonanego z perfluoroalkoksyalkanu (PFA) w stalowym oplocie, dozowano 1.3-butadien, transportowany z wagi platformowej ze zbiornika pod ciśnieniem azotu (5 bar). Roztwór inicjatora, w tym pre-inicjatory były przygotowywane bezpośrednio przed użyciem i wprowadzane do biurety przymocowanej na stałe do rury wgłębnej. Po przygotowaniu powyższych kroków, reaktor był nagrzewany do 60°C po czym mieszanina reakcyjna była titrowana za pomocą 0.045M roztworu BuLi. Niezwłocznie po uzyskaniu zabarwienia utrzymującego się przez minimum 30 sekund roztwór inicjatora wstrzykiwano do mieszaniny reakcyjnej przy użyciu nadciśnienia azotu przez otwarcie odpowiednich zaworów. Zapoczątkowywało to właściwą reakcję polimeryzacji. Polimeryzacja każdorazowo prowadzona była przez 45 minut w temperaturze 75°C po czym dodawano czynnika sprzęgającego czterochlorku krzemu w ilości 0.075 mola na

mol inicjatora. Po kolejnych 10 minutach proces był zakańczany nadmiarem molowym względem inicjatora alkoholu izo-propylowego. Do mieszaniny poreakcyjnej dodawano 0,5 g na 100 g monomerów przeciwutleniacza fenolowego - Irganox 1520.

5.3. Proces ciągły w skali laboratoryjnej

5.3.1. Synteza pre-inicjatorów z wykorzystaniem układu reakcyjnego in-situ w procesie ciągłym

Reakcję tworzenia układu inicjującego w procesie ciągłym została zrealizowana w stworzonym w laboratorium na potrzeby tego procesu układzie mieszaczy statycznych (rysunek 54) typu heliakalnego składających się z dwóch jednostek mieszających posiadających po 10 sekcji mieszających każdy. Przygotowano trzy króćce (A) do wprowadzenia odczynników na początek układu reakcyjnego, oraz jeden (B) pomiędzy



Rysunek 53. Schemat układu wykorzystanego do tworzenia pre-inicjatorów w procesie ciągłym w skali laboratoryjnej

dwa mieszacze statyczne pozwalający na dodatek kolejnego odczynnika dopiero po zmieszaniu wcześniej dodanych substancji. Każdy króciec wyposażony był w zawór zwrotny, aby uniemożliwić cofanie się mieszaniny oraz zawór odcinający. Układ ten umożliwia wprowadzenie kolejnych składników pre-inicjatora w sposób sekwencyjny, analogicznie jak podczas reakcji w procesie okresowym. Bezpośrednio za opisanym układem dodano spiralę rur o średnicy $\frac{1}{2}$ cala, aby wydłużyć czas reakcji przed zainicjowaniem mieszaniny reakcyjnej w reaktorze. Stężenia pre-inicjatora było dobierane tak, aby czas ten wynosił 5 minut. Dodatkowo układ ten był wyposażony w taśmy grzewcze oraz izolacje umożliwiające uzyskanie pożądanej temperatury.

Bezpośrednio przed wejściem do pierwszego reaktora umieszczono króciec umożliwiający pobór próbek pre-inicjatorów.

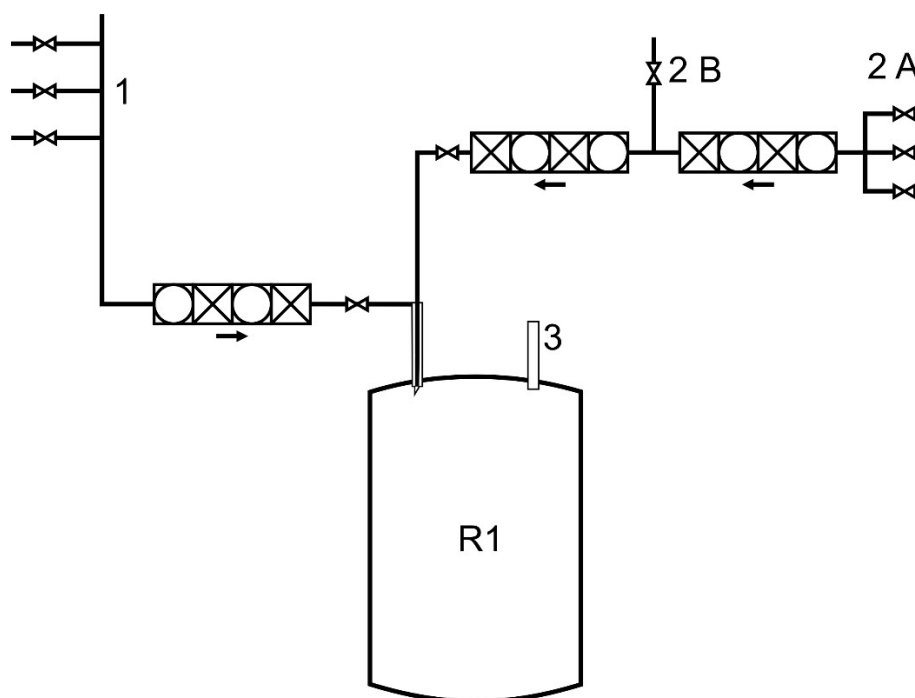
5.3.2. Polimeryzacja anionowa z użyciem pre-inicjatora w procesie ciągłym

Synteza kopolimerów w procesie ciągłym odbywała się na instalacji przystosowanej do prowadzenia ciągłej polimeryzacji anionowej składającej się z czterech stalowych reaktorów ciśnieniowych połączonych w kaskadzie. Objętości reaktorów wynoszą kolejno 13L, 26L, 26L, 13L. Każdy z reaktorów wyposażony jest w niezależne systemy kontroli parametrów procesowych takich jak temperatura, ciśnienie, poziom wypełnienia.

5.3.3. Polimeryzacja anionowa z użyciem pre-inicjatora w procesie ciągłym

Polimeryzacja w procesie ciągłym realizowana była w kaskadzie składającej się z czterech stalowych reaktorów ciśnieniowych. Dwa reaktory R510 oraz R540 mają objętość 13 L natomiast R520 i R530 mają objętość 26 L. Reaktory wyposażone są w termostatowane płaszcze mogące zarówno chłodzić jak i dogrzewać układ. System charakteryzuje się pełną swobodą konfigurowalności. Reakcje polimeryzacji anionowej prowadzone były w inertyjnej atmosferze azotu. Każdy z reaktorów może brać udział w procesie jak i zostać pominięty, reagenty mogą być dozowane w dowolne miejsce instalacji tj. do rurociągów, które mogą być wyposażone w miksery statyczne oraz bezpośrednio do reaktorów. Pierwszy reaktor w kaskadzie wyposażony standardowo w trzy króćce, którymi są wprowadzane reagenty do procesu (rysunek 55):

1. linia PRX – wprowadza się nią monomery rozcieńczone heksanem do stężenia wykorzystywanego w procesie (15%), dozowanie substancji pomocniczych przed inicjacją procesu np. modyfikatorów polarnych, 1.2-butadienu.
2. linia inicjatora – dozuje się nią inicjator metaloorganiczny, lub układ inicjujący pre-inicjator
3. Linia pomocnicza – dozowanie innych dodatków do już zainicjowanego układu



Rysunek 54. Schemat doprowadzenia reagentów do pierwszego reaktora

Do syntezy kauczuków SBR zastosowano układ trzech reaktorów, jeden z 26L zbiorników był pomijany. Dozowanie wszystkich reagentów odbywało się za pomocą przepływomierzy masowych typu Coriolisa serii CORI-FLOW firmy Bronkhorst. Posiadają one zawory regulacyjne umożliwiające precyzyjne dozowanie substancji w czasie. Heksan tłoczony był ze stalowych zbiorników transportowych o pojemności 1000 L podłączanych do instalacji pod poduszką azotu. Monomery, 1,3-butadien i styren były przetłaczane z transportowych zbiorników ciśnieniowych o pojemności odpowiednio 500 L oraz 200 L. Roztwory w heksanie wszystkich innych reagentów biorących udział w procesie sporządzane były w przenośnych zbiornikach ciśnieniowych o pojemności 22 L. Monomery mieszane były z rozpuszczalnikiem przed wejściem na kolumny oczyszczające wypełnione alumina, sitami molekularnymi oraz drobnoziarnistym granulatem wodorotlenku sodu. Kolumny te mają na celu osuszenie oraz oczyszczenia strumieni z inhibitora. Utworzono w ten sposób tak zwany „pre-mix” monomerów o stężeniu 15% i był to roztwór wyjściowy do procesu polimeryzacji. Sumaryczna ilość monomerów wynosiła 1.95 kg/h z czego 21% stanowił styren. Roztwór 1,2-butadienu był dodawany do strumienia „pre-mixu” przed reaktorem i mieszane na mieszalniku statycznym w ilości 90 ppm. W przypadku produktów funkcjonalizowanych fSt-4 statystycznie „in-chain”, pochodna styrenu również była mieszana z tym

strumieniem. Tak przygotowaną mieszaninę wprowadzano do reaktora układem rura w rurze opłukując wewnętrzną rurę, którą podawana była mieszanina pre-inicjatora lub inicjatora (n-butyloplitu) w przypadku próbek niefunkcjonalizowanych lub funkcyjonalizowanych „in-chain”. Polireakcje każdorazowo prowadzona była w temperaturze 78°C, poziom wypełnienia w reaktorach został ustalony, tak aby osiągnąć czas przebywania na poziomie 30 minut we wszystkich trzech reaktorach. Kontrola czasu przebywania odbywała się przez monitorowanie poziomu wypełnienia reaktora z wykorzystaniem różnicowych kontrolerów ciśnienia sprzężonych z pompami tłoczącymi roztwór polimeru pomiędzy reaktora. Pierwsze dwa reaktory były używane do przeprowadzenia właściwej polimeryzacji uzyskując konwersję powyżej 99%. Bezpośrednio za drugim reaktorem wprowadzono do rury przesyłowej z mieszaczem statyczny roztwór SiCl_4 w ilości 0.075 mol/mol inicjatora. Następnie za trzecim reaktorem polimeryzacja była zakończana z użyciem roztworu kwasu stearynowego, a następnie stabilizowany antyutleniaczem Irganox 1520 podawanych w obu przypadkach w ilości 0,5 phr.

Mieszanina poprocesowa była zbierana do 20L kanistrów z polipropylenu. Gotowy produkt był wydzielany z roztworu heksanu za pomocą destylacji z parą wodną, a następnie mielony i suszony w suszarce konwekcyjnej w temperaturze 70°C. Produkt był przekazywany do dalszej analizy i wykonania mieszanek gumowych. Dla każdego z eksperymentów zebrano przynajmniej 3 kg produktu w przeliczeniu na suchy kauczuk.

5.4. Proces ciągły w skali produkcyjnej

Ze względu na ograniczenia licencyjne instalacji produkcyjnej oraz zastrzeżenia wynikające z poufności technologii Synthos S.A. w niniejszym rozdziale przedstawiono jedynie ogólny opis sekwencji operacji jednostkowych wchodzących w skład procesu produkcji funkcyjonalizowanego kauczuku butadienowo-styrenowego prowadzonego metodą polimeryzacji anionowej w skali przemysłowej. Szczegółowe schematy instalacji, konfiguracja armatury oraz precyzyjne parametry operacyjne poszczególnych etapów nie mogą zostać ujawnione.

Synteza pre-inicjatora odbywała się bezpośrednio przed pierwszym reaktorem, w układzie reakcyjnym zbliżonym do tego stosowanego w skali laboratoryjnej. Proces polimeryzacji anionowej prowadzono w trybie ciągłym, w układzie kaskadowym składającym się z trzech reaktorów przepływowych. Czas przebywania w pierwszym

reaktorze był ustalony jako o połowę krótszy niż w drugim i trzecim. Temperatura procesu była stabilizowana na poziomie 78 °C, a całkowite obciążenie instalacji wynosiło 3,2 t/h produktu, przy stężeniu monomerów (1,3-butadienu i styrenu) 24% w heksanie. Proces właściwej polimeryzacji zachodził w pierwszych dwóch reaktorach, natomiast pomiędzy drugim a trzecim reaktorem dozowano reagent sprzęgający, którym był tetrachlorek krzemu (SiCl_4). Po trzecim reaktorze zachodził końcowy etap reakcji – terminacja aktywnych centrów oraz stabilizacja produktu poprzez dodatek kwasu stearynowego i antyutleniacza - Irganoxu 1520. Z reaktorów, roztwór polimeru w heksanie był kierowany do sekcji wydzielania produktu, gdzie odpędzano rozpuszczalnik za pomocą pary wodnej. Następnie heksan poddawano regeneracji w trzystopniowej destylacji na kolumnach frakcyjnych.

Polimer wydzielony z roztworu był w postaci nieregularnych cząsteczek o zróżnicowanej granulacji. Wytrącony polimer wraz z fazą wodną był przepompowywany do sekcji finalizacji, w której zachodzi mechaniczne i termiczne usuwanie wilgoci. Proces ten zachodzi w następujących etapach:

- obciekanie (grawitacyjne usuwanie nadmiaru wody),
- odsączanie wody na wytłaczarce z ożebrowaniem boczny,
- suszenie ekspansyjne,
- suszenie konwekcyjne

Wysuszony kauczuk był transportowany do prasy formującej kostki o wadze 33 kg, a następnie pakowano je w folię polietylenową (PE) i etykietowano jako produkt gotowy do dalszej dystrybucji lub testów laboratoryjnych.

5.5. Oznaczenie mas molowych preinicjatorów- HPLC-GPC

Masy molowe oligomerów pre-inicjatora fSt-4 została wyznaczona z wykorzystaniem techniki wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej sprzężonej z wykluczeniem przestrzennym (HPLC-GPC). Analizy wykonano przy użyciu systemu chromatograficznego Shimadzu, wyposażonego w detektor załamania światła RID-20A, jednostki dostarczania rozpuszczalnika, system odgazowania online, automatyczny podajnik próbek (autosampler) oraz termostatowany piec kolumnowy. Separację oligomerów przeprowadzono na kolumnach Styragel HR 0.5 (Waters, $7,8 \times 300$ mm), wypełnionych żelowym materiałem porowatym zoptymalizowanym do rozdziału niskocząsteczkowych związków organicznych i oligomerów w zakresie mas molowych

od ~100 do 30 000 g/mol. Jako fazę ruchomą zastosowano THF o wysokiej czystości chromatograficznej, z przepływem 1,0 mL/min, a pomiary prowadzono w temperaturze 30 °C. Próbki pre-inicjatora przygotowywano w stężeniu ok. 1–2 mg/mL przez rozpuszczenie w THF, a następnie filtrowano przez membrany PTFE o średnicy porów 0,45 µm.

5.6. Oznaczanie mas molowych otrzymanych kopolimerów butadienowo-styrenowych – GPC

Masy molowe syntezowanych kopolimerów butadienowo-styrenowych zostały określona przy użyciu techniki chromatografii żelowej (GPC) sprzężonej z detekcją wielokątowego rozpraszania światła laserowego (MALLS). Analizy wykonano na układzie analitycznym wyposażonym w detektor światła rozpraszanego pod 18 kątami – DAWN HELEOS II (Wyatt Technology) – oraz detektor refraktometryczny RI 1260 Infinity. Rozdział polimerów przeprowadzono z wykorzystaniem zestawu trzech kolumn chromatograficznych wypełnionych krzemionką PSS PolarSil, umożliwiających separację w szerokim zakresie mas molowych. Jako fazę ruchomą zastosowano THF o wysokiej czystości chromatograficznej, z przepływem 1,0 mL/min, w temperaturze kolumny utrzymywanej na poziomie 30 °C. Próbki polimeru rozpuszczano w THF w stężeniu ok. 2–3 mg/mL, a przed wstrzyknięciem przesączano przez filtr PTFE (0,45 µm).

5.7. Oznaczanie mikrostruktury kopolimerów metodą spektroskopii ATR-FT-IR i ^1H NMR

Mikrostrukturę otrzymanych kopolimerów butadienu i styrenu określono z wykorzystaniem protonowe magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H NMR) oraz w podczerwieni.

Widma ^1H NMR rejestrowano przy użyciu wysokorozdzielczego spektrometru Varian 600 MHz, pracującego w standardowym układzie impulsowym dla protonów. Próbki do pomiaru przygotowywano przez rozpuszczenie 20–30 mg polimeru w 0,7 mL deuterowanego chloroformu (CDCl_3). Widma rejestrowano w temperaturze pokojowej, stosując standardowy czas relaksacji ($d1 = 1$ s) oraz 64 skany.

W podczerwieni stosowano spektrometr Thermo Scientific Nicolet iS10 Fourier Transform Infrared Spectrometer wyposażonego w moduł ATR z kryształem diamentowym oraz detektorem z deuterowanego siarczanu trójglicyny (DTGS). Widma rejestrowano w zakresie $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ z rozdzielczością 4 cm^{-1} , wykonując każdorazowo 32 skanów dla poprawy stosunku sygnału do szumu. Próbkę analizowano bezpośrednio w postaci cienkich sprasowanych prasą hydrauliczną płatków kauczuku, zapewniając dobry kontakt z powierzchnią aktywną kryształu ATR. Oznaczenie oparto o normę ISO 21561-1:2012.

5.8. Wyznaczenie temperatury zeszklenia zsyntezowanych kopolimerów

Pomiar temperatury zeszklenia (T_g) kopolimerów przeprowadzono za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), wykorzystując aparat Mettler-Toledo, model DSC1, wyposażony w oprogramowanie analityczne STARe. Analizy wykonano w atmosferze ochronnej azotu (przepływ: 50 mL/min), aby zminimalizować wpływ utleniania lub degradacji termicznej podczas pomiaru. Próbkę o masie $5\text{--}10\text{ mg}$ umieszczano w zamkniętych aluminiowych tygielkach i ogrzewano z szybkością $10,0\text{ °C/min}$ w zakresie temperatur dobranym w zależności od badanego materiału (typowo: od -70 °C do $+50\text{ °C}$).

W celu uzyskania stabilnego sygnału cieplnego, przed właściwym pomiarem próbki poddano cyklowi kondycjonującemu: schłodzenie do temperatury początkowej, a następnie jednokrotne ogrzewanie, którego dane nie były rejestrowane. Pomiar T_g wykonywano w drugim cyklu grzewczym, eliminując wpływ historii termicznej próbki. Temperatura zeszklenia została wyznaczona jako punkt przegięcia na krzywej przepływu ciepła, z zastosowaniem korekcji według metody Richardsona, zapewniającej większą precyzję w określaniu przejścia szklistego.^[93]

5.9. Badanie lepkości i właściwości lepkosprężystych syntezowanych kopolimerów

Pomiary lepkości Mooneya

Lepkość dynamiczną przygotowanych próbek kopolimerów SBR oraz uzyskanych z nich mieszanek gumowych określono przy użyciu viskozymetru Mooneya Premier MV lub MV2000 firmy Alpha Technologies, zgodnie z wymaganiami metody

normatywnej ASTM D1646-07. Pomiar prowadzono w temperaturze 100 °C, według standardowego cyklu oznaczanego jako (1+4)/100, co oznacza 1 minutę nagrzewania bez ruchu rotora, a następnie 4 minuty pomiaru przy stałej prędkości obrotowej. w czasie testu rejestrowano wartość momentu oporu obrotowego rotora wyrażoną w jednostkach Mooneya (MU), który jest proporcjonalny do lepkości próbki w danych warunkach.

Wyznaczenie czasów charakterystycznych wulkanizacji mieszanek gumowych przy użyciu reometru MDR 2000

W celu oceny kinetyki i efektywności procesu sieciowania otrzymanych mieszanek kauczukowych, zastosowano reometr MDR 2000 (Moving Die Rheometer) firmy Alpha Technologies. Urządzenie to stanowi standardowe narzędzie w laboratoriach przemysłu gumowego i polimerowego, wykorzystywane do określania charakterystyk wulkanizacji zgodnie z normą ISO 6502 / ASTM D5289. Reometr umożliwia prowadzenie pomiarów przy stałej amplitudzie odkształcenia w warunkach izotermicznych, co pozwala na precyzyjne śledzenie postępu reakcji sieciowania w czasie.

Badania prowadzono w standardowej geometrii oscylacyjnej o stałej deformacji 0,5° i częstotliwości 1,67 Hz. Temperatura pomiaru została ustalona indywidualnie dla każdej mieszanki, przy czym główną wartością referencyjną była temperatura 170°C, odpowiadająca przemysłowym warunkom wulkanizacji systemów siarkowych. Czas trwania pomiaru ustalono na 30 minut, co pozwalało na pełne uchwycenie przebiegu reakcji, w tym stadium plateau momentu skręcającego.

Z każdej próbki formowano dysk o masie 5.0-5.2g i umieszczano go w komorze pomiarowej aparatu. Po zamknięciu komory urządzenie przystępuje do pomiaru, rozpoczynano rejestrację momentu skręcającego jako funkcji czasu

Wszystkie pomiary wykonywano w dwóch powtórzeniach dla każdej próbki, a uzyskane wartości średnie przyjęto jako reprezentatywne dla danej formulacji. Na podstawie czasu t_{90} wyznaczono rzeczywisty czas wulkanizacji $t_w = t_{90} \times 1.5$. Uzyskane krzywe reometryczne posłużyły również jako dane wejściowe do dalszych badań reologicznych przy użyciu analizatora RPA 2000 oraz do interpretacji właściwości mechanicznych mieszanek w kontekście relacji struktura, a przetwórstwo.

5.10. Przygotowanie mieszanek gumowych

Wszystkie mieszanki gumowe stosowane w badaniach przygotowano w procesie trzystopniowego mieszania przy użyciu miksera stycznego Banbury 1600BR, odwzorowując przemysłową technologię wytwarzania mieszanek oponowych. Kompozycja każdej z mieszanek była identyczna pod względem ilościowym i jakościowym – zestawienie składników wraz z ich udziałem wagowym (wyrażonym w jednostkach phr) przedstawiono w tabeli 12. Jedynym parametrem zmiennym pomiędzy poszczególnymi próbkami była budowa zastosowanego kauczuku SBR.

Etap I – wstępne mieszanie polimeru z wypełniaczem

W pierwszym etapie procesu do komory mieszalnika zamkniętego wprowadzano podstawowe składniki układu: kauczuk SBR (75 phr), kauczuk butadienowy BR (25 phr), krzemionkę (80 phr), silan sprzęgający Si 69® (6,4 phr), olej procesowy (37,5 phr) oraz dodatki aktywujące system wulkanizacyjny tlenek cynku (3 phr) i kwas stearynowy (2 phr), a także przeciwutleniacz 6-PPD - *N*-(1,3-dimethylbutyl)-*N'*-phenylo-1,4-benzenodiaminę (2 phr). Mieszanie prowadzono do momentu osiągnięcia jednorodności składników, przy jednoczesnym kontrolowaniu temperatury wewnątrz komory. Końcowa temperatura mieszanki na tym etapie wynosiła 150–155 °C.

Etap II – dodatek sadzy i homogenizacja

W drugim etapie do uprzednio przygotowanej mieszanek dodawano sadzę (10 phr). Etap ten miał na celu dalszą modyfikację struktury układu wypełniającego oraz poprawę właściwości dynamicznych i przetwórczych mieszanki. Ponowne mieszanie prowadzono do uzyskania pełnej homogenizacji, utrzymując temperaturę mieszanki w zakresie 150–155 °C.

Etap III – dodatek zespołu sieciującego

W trzecim, końcowym etapie mieszania, do schłodzonej mieszaniny (temperatura początkowa ok. 50 °C) dodawano układ sieciujący, w skład którego wchodziły: siarka (1,5 phr), przyspieszaczy TBBS - *N*-tert-butylobenzenosulfenamid (1,7 phr) oraz DPG - 1,3-difenyloguanidyna (2 phr). Etap ten prowadzono z ograniczeniem maksymalnej temperatury do 110 °C, w celu uniknięcia przedwczesnej wulkanizacji mieszanki.

Tabela 12. Skład przygotowywanych mieszanek gumowych

Skład mieszanki gumowej		
Składnik	Nazwa	phr
SBR	Próbka	75
BR	Synteca 44*	25
Krzemionka	Zeosil 1165MP*	80
Sadza	N-234*	10
Olej	Vivatec 500*	37,5
Silan	Si 69® *	6,4
Aktywator	tlenek cynku	3
Aktywator	kwas stearynowy	2
Przeciwutleniacz	6-PPD	2
Przyśpieszcz	TBBS	1,7
Przyśpieszcz	DPG	2
Siarka	Siarka	1,5

*Nazwy handlowe

5.11. Wulkanizacja mieszanek gumowych

Przygotowane mieszanki gumowe zostały poddane procesowi wulkanizacji w standardowych warunkach laboratoryjnych, odwzorowujących przemysłowe parametry sieciowania elastomerów. Formowanie próbek przeprowadzono przy użyciu hydraulicznej prasy płytowej, wyposażonej w system kontroli temperatury oraz czasu pracy. Przygotowane porcje mieszanki umieszczano w odpowiednio dobranej stalowej matrycy formującej, a następnie poddawano wulkanizacji w temperaturze 170 °C, pod naciskiem 80 ton, przez czas odpowiadający $1.5 \times T_{90}$, wyznaczonego indywidualnie dla każdej formułacji w badaniach reometrycznych (MDR). Tak dobrany czas miał na celu zapewnienie pełnego usieciowania materiału, uwzględniającego możliwe różnice w przewodnictwie cieplnym i wymianie ciepła w objętości próbki. Po zakończeniu wulkanizacji formy były otwierane, a gotowe próbki wyjmowane z matrycy i pozostawiane do samoczynnego wystudzenia w temperaturze pokojowej na płaskiej powierzchni, celem uniknięcia deformacji kształtu. Po osiągnięciu temperatury otoczenia próbki umieszczano w komorze klimatycznej (23 ± 2 °C, wilgotność względna $50 \pm 5\%$) na czas minimum 16 godzin przed rozpoczęciem dalszych analiz. Zabieg ten pozwalał na

ustabilizowanie struktury przestrzennej sieci i eliminację ewentualnych naprężeń wewnętrznych powstałych podczas formowania.

5.12. Badanie właściwości mechanicznych

Właściwości mechaniczne mieszanek gumowych po wulkanizacji oceniano na podstawie badań wytrzymałości na rozciąganie, przeprowadzonych zgodnie z normą ISO 37:2017. Do badań wykorzystano uniwersalną maszynę wytrzymałościową Zwick/Roell Z005, wyposażoną w głowicę pomiarową o zakresie 10 kN oraz układ precyzyjnego pomiaru odkształceń (ekstensometr optyczny). Próbki wulkanizowane przygotowywano w formie sztancowanych próbek typu 2 (tzw. "dog bone") o szerokości 4 mm w najwęższym miejscu i grubości ok. 2 mm, zgodnie z wymaganiami normy. Pomiar prowadzono w warunkach laboratoryjnych (23 ± 2 °C, wilgotność względna $50 \pm 5\%$), przy stałej prędkości przesuwu głowicy 500 mm/min. Dla każdego wulkanizatu przeprowadzono pomiary na co najmniej pięciu niezależnych próbkach, a następnie obliczono średnie wartości parametrów mechanicznych, takich jak:

- TS wytrzymałość na rozciąganie (MPa) –
- Eb wydłużenie przy zerwaniu (%)
- Moduł przy 100% i 300% wydłużenia (M100, M300)

5.13. Testy ścieralności

Odporność na ścieranie wulkanizatów oceniano zgodnie z metodą opisaną w normie DIN ISO 4649:2017, przy użyciu standardowego stanowiska do pomiarów ścieralności elastomerów typu DIN. Próbki badawcze wulkanizowano zgodnie opisaną wcześniej procedurą. W celu przygotowania próbek z mieszanki gumowej wykrajano krążki o średnicy 8mm i grupowano tak aby masa krążków wynosiła 2.8g. Przygotowany materiał umieszczano w formie wulkanizacyjnej formując walec o średnicy 16 mm i wysokości 8 mm wulkanizując materiał zgodnie z opisaną procedurą. Każda tak przygotowana próbka była mocowana w uchwycie urządzenia, a następnie dociskana do obrotowego walca pokrytego ścierniwem (papier ścierny klasy 60) przy obciążeniu 10 N. Walec obracał się z ustaloną prędkością liniową, a próbka wykonywała przesuw względem jego powierzchni, pokonując dystans 40 m. Po zakończeniu testu każda próbka była dokładnie oczyszczana z pozostałości ścierniwa, a następnie ważona na wadze analitycznej z dokładnością 0,1 mg. Objętościowa ścieralność (mm^3) obliczana była na

podstawie różnicy masy przed i po badaniu, z korekcją gęstości próbki, zgodnie ze wzorem podanym w normie. Dla każdej formulacji wykonano pomiary na minimum trzech próbkach, a wyniki podano jako średnią wartość ubytku objętościowego w mm³. Mniejsza wartość oznacza lepszą odporność materiału na ścieranie.

5.14. Analiza właściwości lepkosprężystych przygotowanych wulkanizatów za pomocą dynamicznej analizy mechanicznej – DMA

Właściwości lepkosprężyste otrzymanych wulkanizatów oceniano przy użyciu dynamicznej analizy mechanicznej (DMA), z zastosowaniem aparatu Netzsch GABO Eplexor 150N. Do badań przygotowano paski wulkanizatu o wymiarach 25 x 4 x 2 mm, wycięte z próbek uprzednio wulkanizowanych zgodnie z opisem w rozdziale 5.11. Pomiary przeprowadzono w zakresie temperatur od -70°C do +60°C, z gradientem temperaturowym 3 °C/min, w atmosferze azotu (50 mL/min), w celu zapobieżenia utlenianiu materiału w trakcie nagrzewania. Oscylacyjne odkształcenie ustawiono na 0,1%, a pomiary prowadzono przy częstotliwości 10 Hz, co odpowiada warunkom eksploatacyjnym wielu aplikacji elastomerowych (w tym bieżników opon i materiałów tłumiących).

6. PODSUMOWANIE i WNIOSKI

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie efektywnej metody funkcjonalizacji początku łańcucha kopolimerów butadienowo-styrenowych za pomocą pochodnych styrenu, w procesie polimeryzacji anionowej. Przeniesienie związku funkcyjnego na początek łańcucha polimerowego miało za zadanie zwiększyć interakcję z krzemionką i tym samym poprawić właściwości dynamiczne, w szczególności opory toczenia, wulkanizatów do zastosowania w bieżnikach opon samochodowych. Szczególny nacisk położono na zrozumienie oraz kontrolę procesów tworzenia pre-inicjatorów, jak również optymalizację warunków reakcji prowadzących do uzyskania polimerów o precyzyjnie zdefiniowanej funkcjonalności typu α .

Badania przeprowadzono w szerokim zakresie od procesów okresowych w skali laboratoryjnej, poprzez implementację reakcji w warunkach ciągłych, aż po weryfikację skuteczności metody w skali produkcyjnej. W analizach uwzględniono wpływ ośmiu różnych modyfikatorów polarnych (z grupy zasad Lewisa), różne temperatury reakcji, kolejności dozowania substratów, a także stopnia agregacji inicjatora. Oceniano efektywność α -funkcjonalizacji na podstawie analizy składu oligomerów, udziału monomeru funkcyjnego, rozkładu mas molowych oraz właściwości fizykochemicznych otrzymanych kopolimerów i wykonanych z nich mieszanek gumowych. Wyniki uzyskane w ramach pracy potwierdziły, że odpowiednio zaprojektowane pre-inicjatory oparte na pochodnych styrenu mogą być efektywnie wykorzystywane do α -funkcjonalizacji, nawet w warunkach procesu ciągłego, przy zachowaniu wysokiej wydajności i skalowalności. Szczególne znaczenie miała analiza kolejności dodawania substratów do mieszaniny reakcyjnej. Miało to ogromny wpływ na przebieg tworzenia pre-inicjatorów, zwłaszcza w kontekście ograniczenia ich oligomeryzacji. Opracowana metoda pozwoliła na uzyskanie materiałów o zwiększonym powinowactwie do krzemionki, lepszej dyspersji wypełniacza, poprawionej charakterystyce dynamicznej oraz pozwoliła na zmniejszenie oporów toczenia, co ma istotne znaczenie w kontekście zastosowania SBR w nowoczesnych mieszankach oponowych.

Na podstawie uzyskanych wyników sformułowano następujące wnioski końcowe:

1. Możliwa jest skuteczna α -funkcjonalizacja łańcuchów polimerowych poprzez zastosowanie pre-inicjatora zawierającego monomer funkcyjny N-(dimetylo(winylobenzylo)sililo)-N,N-bis(trimetylosililo)aminę (fSt-4). Najwyższą

wydajność uzyskano w układach z zastosowaniem modyfikatorów polarnych DTHFP i TMEDA. W obu przypadkach udało się osiągnąć poziom wydajności α -funkcjonalizacji powyżej 92%. Co jest istotnym osiągnięciem ponieważ przed optymalizacją tylko 20% cząsteczek fSt-4 rozpoczynało łańcuchy polimerowe.

2. Charakter i stężenie modyfikatora polarnego mają decydujący wpływ na skład frakcyjny oligomerów powstających w etapie tworzenia pre-inicjatora. Badanie wpływu stosunku molowego modyfikatorów polarnych (DTHFP, TMEDA) do BuLi na wydajność α -funkcjonalizacji pozwoliły na określenie minimalnego stosunku 1,00 powyżej, którego nie widać dalszej poprawy wydajności α -funkcjonalizacji. Choć w wypadku TMEDA obserwowano też dobre wyniki dla 0,62 mol/mol BuLi (78-80%).

3. W przypadku zastosowania dodatkowego monomeru 1,3-butadienu temperatura reakcji inicjacji silnie wpływała na efektywność funkcjonalizacji oraz rozkład mas molowych produktów pośrednich. W przypadku użycia TMEDA otrzymane pre-inicjatory tworzyły mniej dłuższych oligomerów w niższej temperaturze (40 °C), natomiast gdy zastosowano DTHFP lepsze wyniki uzyskano w wyższej temperaturze (60 °C). W wypadku stosowania układów bez 1.3-butadienu zależność temperaturowa jest mniejsza i najlepsze wyniki uzyskiwano dla temperatur zbliżonych do 20°C. Natomiast zastosowanie ujemnych temperatur (-35°C) prowadziło w obu przypadkach do znacznego pogorszenia wyników, powstały głównie dłuższe struktury oligomeryczne ograniczając wydajność α -funkcjonalizacji do 30-40%.

4. Wprowadzenie fSt-4 na początek łańcucha miało znaczny wpływ na właściwości dynamiczne wulkanizatów w porównaniu z przypadkowym rozmieszczeniem grup funkcyjnych w łańcuchu. W procesie okresowym próbki z α -funkcjonalizacją osiągały poprawę oporów toczenia na poziomi 25% podobnie jak trzykrotnie większa ilość fSt-4 wbudowana statystycznie w łańcuch. W przypadku procesu ciągłego osiągnięto poprawę oporów toczenia do 20% co odpowiada dwóm merom fSt-4 wbudowanym „in-chain”.

5. Obecność grup funkcyjnych prowadziła do intensyfikacji interakcji polimer–wypełniacz, co objawiało się wzrostem lepkości Mooneya mieszanek gumowych nawet o 40% względem referencji. Jednocześnie poprawiała się dyspersja krzemionki w matrycy polimerowej o około 10%.

6. Przyczepność mieszanek gumowych w warunkach suchych i mokrych zależała nie tylko od obecności grup funkcyjnych, ale również od ich umiejscowienia w łańcuchu oraz od temperatury zeszklenia materiału, która była wypadkową mikrostruktury i obecność grup funkcyjnych. W przypadku funkcjonalizacji statystycznej poprawa

przyczepności w warunkach mokrych była większa i wynosiła nawet 20% względem próbki referencyjnej, gdzie w przypadku α -funkcjonalizacji wyniosła jedynie 10%.

7. Synteza w skali technicznej potwierdziła skalowalność opracowanej metody α -funkcjonalizacji, jednak ujawniła pewne różnice wynikające z trudniejszej kontroli obecności zanieczyszczeń protonodonorowych, profilu mieszania czy efektywności sprzęgania. Te czynniki miały wpływ m.in. na obniżenie ilości potrzebnego modyfikatora o 13% polarnego oraz konieczność zwiększenia ilości układu inicjującego o 10% w celu osiągnięcia założonej masy molowej względem prób laboratoryjnych.

8. W warunkach procesu ciągłego również możliwe było prowadzenie efektywnej α -funkcjonalizacji, jednak kluczowe było zachowanie odpowiedniej sekwencji dozowania reagentów. W pierwszej kolejności mieszano pochodną styrenu fSt-4 z modyfikatorem polarnym DTHFP lub TMEDA, a dopiero później inicjowano reakcję butylolitem.

9. Opracowana metoda może być stosowana do poprawy wydajności α -funkcjonalizacji zarówno w kauczukach o niskim jak i wysokim T_g poprawiając właściwości dynamiczne ich wulkanizatów. Preferowane jednak dla tych pierwszych będzie wykorzystanie modyfikatora TMEDA. W przypadku kauczuków o większej zawartości grup winylowych zarówno DTHFP jak i TMEDA mogą być z powodzeniem wykorzystane. Należy jednak zwrócić uwagę, że konieczność obniżenia stosunku molowego modyfikatora polarnego do BuLi prowadzi do zmniejszenia wydajność α -funkcjonalizacji.

10. Analizy właściwości fizykochemicznych, reologicznych i mechanicznych mieszanek gumowych jednoznacznie potwierdziły wpływ α -funkcjonalizacji fSt-4 na poprawę właściwości użytkowych elastomerów – w szczególności zmniejszenie oporów toczenia przygotowanych wulkanizatów.

11. Przeprowadzona próba produkcyjna pokazuje, że możliwe jest wykorzystanie opracowanej metody do funkcjonalizacji SBR w skali produkcyjnej.

12. Kauczuki otrzymane w skali produkcyjnej zostały wysłane do producentów opon w celu oceny ich właściwości w produkcie końcowym jakim jest opona samochodowa. Odbiorcy uzyskali zadowalające parametry dynamiczne, opory toczenia i przyczepności na mokrej nawierzchni. Jednocześnie wskazali na problem z przerobowością materiału, który to parametr wymaga poprawy. Zła przerobowość materiału wynika najprawdopodobniej z silnych oddziaływań pomiędzy związkiem funkcyjnym fSt-4, a krzemionką.

7. SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1. Schemat prowadzonych badań.....	16
Rysunek 2. Proces inicjacji 1,3-butadienu związkiem metaloorganicznym.....	20
Rysunek 3. Stany równowagi jonowej według Foussa i Winsteina.....	22
Rysunek 4. Rodzaje modyfikatorów: kompleksy A – kompleksy zasadowe typu δ ; B - kompleksy zasadowe typu π ; C - kompleks kwasowo-zasadowy typu $\delta + \pi$; D - kompleks kwasowo-zasadowy typu $\delta - \pi$	25
Rysunek 5. Schematyczne przedstawienie działania kompleksu modyfikatorów polarnych z grupy zasad Lewisa (TMEDA i DTHFP) z kationem litu z centrum aktywnym na przykładzie polimeryzacji anionowej 1,3-butadienu. ^[40, 41]	26
Rysunek 6. Schematyczne przedstawienie kompleksu modyfikatorów polarnych z grupy kwasów Lewisa (tert-butanolan sodu, mentolan sodu) z kationem litu z centrum aktywnym na przykładzie polimeryzacji anionowej 1,3-butadienu	27
Rysunek 7. Schematy funkcjonalizacji łańcucha polimerowego w układzie $\alpha - \omega$. Utworzony z inicjatora funkcyjnego (α -F) i funkcjonalizatora omega (Ω -F), inicjatora bifunkcyjnego I* zakończonego z obu stron funkcjonalizatorem omega (Ω -F) oraz inicjatora funkcyjnego sprzęgniętego do struktury $\alpha - \omega$	32
Rysunek 8. Struktury wybranych do badań pochodnych styrenu.....	36
Rysunek 9. Porównanie elugramów HPLC-GPC próbek pre-inicjatorów otrzymanych z pochodnych styrenu fSt-1, fSt-2, fSt-3 i fSt-4.	38
Rysunek 10. Schematyczne przedstawienie zmniejszenia wydajności α -funkcjonalizacji z wykorzystaniem pochodnej styrenu w miarę wzrostu udziału struktur oligomerycznych w pre-inicjatorach.	39
Rysunek 11. Porównanie frakcji oligomerycznych powstałych w zależności od czasu reakcji tworzenia pre-inicjatorów z pochodnej styrenu fSt-4 z wykorzystaniem modyfikatora polarnego DTHFP.....	41
Rysunek 12. Budowa chemiczna pochodnych butylolitu	42
Rysunek 13. Elugramy HPLC-GPC próbek pre-inicjatorów otrzymanych z wykorzystaniem różnych izomerów BuLi. Identyfikacja sygnałów: 1 – niskocząsteczkowe zanieczyszczenia poprocesowe, 2 – nieprzereagowany fSt-4, 3 – unimery, 4 – dimery, 5 - trimery	44

Rysunek 14. Udział poszczególnych frakcji oligomerycznych w otrzymanych z wykorzystaniem różnych izomerów BuLi pre-inicjatorach. Porównanie wpływu dodatku modyfikatora polarnego DTHFP.	45
Rysunek 15. Wpływ temperatury na rozkład oligomerów fSt-4 w reakcji tworzenia pre-inicjatorów z użyciem modyfikatora polarnego DTHFP.	47
Rysunek 16. Wpływ temperatury na rozkład oligomerów fSt-4 w reakcji tworzenia pre-inicjatorów z użyciem modyfikatora polarnego TMEDA.	48
Rysunek 17. Porównanie wpływu modyfikatorów TMEDA i DTHFP na rozkład produktów reakcji tworzenia pre-inicjatora fSt-4 oraz wydajności α -funkcjonalizacji w próbkach o zbliżonej konwersji monomerów ok. 60%.	49
Rysunek 18. Porównanie wpływu modyfikatorów TMEDA i DTHFP na rozkład produktów reakcji tworzenia pre-inicjatora fSt-4 oraz wydajności α -funkcjonalizacji w próbkach o zbliżonej konwersji monomerów ok. 85%.	49
Rysunek 19. Wpływ obniżonej temperatury reakcji na powstawanie frakcji oligomerycznych w obecności modyfikatora polarnego DTHFP.	50
Rysunek 20. Wpływ obniżonej temperatury reakcji na powstawanie frakcji oligomerycznych w obecności modyfikatora polarnego TMEDA.	51
Rysunek 21. Porównanie udziału powstałych frakcji oligomerycznych w zależności od kolejności dodawania substratów w reakcji tworzenia pre-inicjatorów z pochodnej styrenu fSt-4.	53
Rysunek 22. Wpływ różnych stosunków molowego TMEDA względem inicjatora (n-BuLi) na tworzenie oligomerów fSt-4 podczas syntezy pre-inicjatorów.	55
Rysunek 23. Wpływ różnych stosunków molowego THF-DEA względem inicjatora (n-BuLi) na tworzenie oligomerów fSt-4 podczas syntezy pre-inicjatorów.	56
Rysunek 24. Wpływ różnych stosunków molowego DMEAEE względem inicjatora (n-BuLi) na tworzenie oligomerów fSt-4 podczas syntezy pre-inicjatorów.	57
Rysunek 25. Wpływ różnych stosunków molowego ETE względem inicjatora (n-BuLi) na tworzenie oligomerów fSt-4 podczas syntezy pre-inicjatorów.	58
Rysunek 26. Wpływ różnych stosunków molowego DMPIIP względem inicjatora (n-BuLi) na tworzenie oligomerów fSt-4 podczas syntezy pre-inicjatorów.	59
Rysunek 27. Wpływ różnych stosunków molowego PMDETA względem inicjatora (n-BuLi) na tworzenie oligomerów fSt-4 podczas syntezy pre-inicjatorów.	60
Rysunek 28. Wpływ różnych stosunków molowego DTHFP względem inicjatora (n-BuLi) na tworzenie oligomerów fSt-4 podczas syntezy pre-inicjatorów.	61

Rysunek 29. Wpływ różnych stosunków molowego THF względem inicjatora (n-BuLi) na tworzenie oligomerów fSt-4 podczas syntezy pre-inicjatorów.	62
Rysunek 30. Widmo ATR-FT-IR próbki kauczuku referencyjnego o budowie ~21% styrenu i ~50% izomerycznych struktur winylowych butadienu.	64
Rysunek 31. Przykładowe widmo ^1H NMR kauczuku z fSt-4	65
Rysunek 32. Termogram DSC kauczuku z dwoma merami fSt-4 wewnątrz łańcucha polimeru.	66
Rysunek 33. Porównanie właściwości dynamiczno-mechanicznych wulkanizatów z różną zawartością fSt-4 oraz różnym umiejscowieniem w łańcuchu kopolimerowym. Wartości na wykresach przedstawiają indeks, polepszenie lub pogorszenie danego parametru względem referencji, a nie rzeczywistą wartość.	74
Rysunek 34. Porównanie właściwości dynamiczno-mechanicznych wulkanizatów z różną zawartością fSt-4 oraz różnym umiejscowieniem w łańcuchu kopolimerowym. Wartości na wykresach przedstawiają indeks, polepszenie lub pogorszenie danego parametru względem referencji, a nie rzeczywistą wartość.	75
Rysunek 35. Schemat układu do syntezy pre-inicjatora fSt-4 w procesie ciągłym z dodatkiem 1.3-butadienu (1.3-BD) w obecności modyfikatora polarnego DTHFP lub TMEDA (MOD).	77
Rysunek 36. Wpływ dodatku 1.3-butadienu na tworzenie oligomerów w pre-inicjatorach pochodnej styrenu St-4 w obecności modyfikatora polarnego TMEDA.	78
Rysunek 37. Wpływ dodatku 1.3-butadienu na tworzenie oligomerów w pre-inicjatorach pochodnej styrenu St-4 w obecności modyfikatora polarnego DTHFP.	79
Rysunek 39. Schemat kolejności dozowania do układu tworzenia pre-inicjatora w procesie ciągłym (A) z inicjacją monomeru funkcyjnego przed dodatkiem modyfikatora polarnego (MOD), (B) z inicjacją monomeru funkcyjnego po zmieszaniu go z modyfikatorem polarnym (MOD).	80
Rysunek 40. Porównanie właściwości dynamiczno-mechanicznych próbek laboratoryjnych otrzymanych w procesie ciągłym w mieszankach gumowych - różne konfiguracje dozowań. Wartości na wykresach przedstawiają indeks, polepszenie lub pogorszenie danego parametru względem referencji, a nie rzeczywistą wartość. (1/2).	84
Rysunek 41. Porównanie właściwości dynamiczno-mechanicznych próbek laboratoryjnych otrzymanych w procesie ciągłym w mieszankach gumowych - różne konfiguracje dozowań. Wartości na wykresach przedstawiają indeks, polepszenie lub pogorszenie danego parametru względem referencji, a nie rzeczywistą wartość. (2/2).	85

Rysunek 42. Wpływ kolejności dodawania DTHFP i n-BuLi na tworzenie oligomerów fSt-4 podczas syntezy pre-inicjatorów w procesie ciągłym.	87
Rysunek 43. Wpływ kolejności dodawania TMEDA i n-BuLi na tworzenie oligomerów fSt-4 podczas syntezy pre-inicjatorów w procesie ciągłym.	87
Rysunek 44. Rozkład oligomerów i stopień α -funkcjonalizacji dla układu z modyfikatorem DTHFP (0.50 mol/mol n-BuLi) w temperaturze 40 °C.	89
Rysunek 45. Rozkład oligomerów i stopień α -funkcjonalizacji dla układu z modyfikatorem DTHFP (0.5 mol/mol BuLi) w temperaturze 60 °C.	90
Rysunek 46. Rozkład oligomerów i stopień α -funkcjonalizacji dla układu z modyfikatorem TMEDA (0.62 mol/mol BuLi) w temperaturze 40 °C.	91
Rysunek 47. Rozkład oligomerów i stopień α -funkcjonalizacji dla układu z modyfikatorem TMEDA (0.62 mol/mol BuLi) w temperaturze 60 °C.	91
Rysunek 48. Rozkład oligomerów i stopień α -funkcjonalizacji dla układu z modyfikatorem DTHFP (3.5 mol/mol BuLi) w temperaturze 40 °C.	93
Rysunek 49. Rozkład oligomerów i stopień α -funkcjonalizacji dla układu z modyfikatorem DTHFP (3.5 mol/mol BuLi) w temperaturze 60 °C.	93
Rysunek 50. Rozkład oligomerów i stopień α -funkcjonalizacji dla układu z modyfikatorem TMEDA (4.20 mol/mol BuLi) w temperaturze 40 °C.	94
Rysunek 51. Rozkład oligomerów i stopień α -funkcjonalizacji dla układu z modyfikatorem TMEDA (4.20 mol/mol BuLi) w temperaturze 60 °C.	95
Rysunek 52. Porównanie właściwości dynamiczno-mechanicznych próbki produkcyjnej z laboratoryjnymi w mieszankach gumowych. Wartości na wykresach przedstawiają indeks, polepszenie lub pogorszenie danego parametru względem referencji, a nie rzeczywistą wartość. (1/2).....	101
Rysunek 53. Porównanie właściwości dynamiczno-mechanicznych próbki produkcyjnej z laboratoryjnymi w mieszankach gumowych. Wartości na wykresach przedstawiają indeks, polepszenie lub pogorszenie danego parametru względem referencji, a nie rzeczywistą wartość. (2/2).....	102
Rysunek 54. Schemat układu wykorzystanego do tworzenia pre-inicjatorów w procesie ciągłym w skali laboratoryjnej	106
Rysunek 55. Schemat doprowadzenia reagentów do pierwszego reaktora.....	108

8. SPIS TABEL

Tabela 1. Budowa chemiczna badanych pochodnych styrenu.....	10
Tabela 2. Wykaz skrótów oraz budowa chemiczna stosowanych modyfikatorów polarnych	11
Tabela 3. Występujące stopienie agregacji izomerów butylolitu w zależności od polarności roztworu.	22
Tabela 4. Warunki syntezy pre-inicjatora z różnymi izomerami butylolitu.....	43
Tabela 5. Charakterystyka otrzymanych kauczuków funkcjonalizowanych pochodną styrenu fSt-4.....	71
Tabela 6. Porównanie właściwości dynamiczno-mechanicznych próbek wulkanizatów na bazie otrzymanych kauczuków z różną zawartością fSt-4 oraz różnym jego umiejscowieniem w łańcuchu polimerowym.	72
Tabela 7. Układy zsyntezowane dla określenia wpływu dodatku 1.3-butadienu do układu reakcyjnego pre-inicjatorów.	77
Tabela 8. Charakterystyka próbek kauczuków otrzymanych w procesie ciągłym w celu porównania wpływu konfiguracji dozowań podczas tworzenia pre-inicjatorów.....	81
Tabela 9. Porównanie właściwości dynamiczno-mechanicznych próbek laboratoryjnych otrzymanych w procesie ciągłym w mieszankach gumowych – różne konfiguracje dozowań.....	83
Tabela 10. Porównanie kauczuków otrzymanych w skali produkcyjnej z otrzymanymi w skali laboratoryjnej.....	99
Tabela 11. Porównanie właściwości dynamiczno-mechanicznych kauczuku otrzymanego w skali produkcyjnej z laboratoryjnymi w mieszankach gumowych w wartościach liczbowych.	100
Tabela 12. Skład przygotowywanych mieszanek gumowych.....	115

BIBLIOGRAFIA

- [1] Greve, H.-H., *Rubber, 2. Natural*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- [2] Landmark, A.N.H.C., *United States Synthetic Rubber Program 1939-1945*, ACS, Editor. 1998, American Chemical Society.
- [3] Dunbrook, R.F., 1954. *Synthetic Rubber*. Vol. 1. J. Wiley & Sons.
- [4] Szwarc, M., 1956. 'Living' Polymers. *Nature*. **178**: 1168-1169.
- [5] Szwarc, M., 1998. *Living polymers. Their discovery, characterization, and properties*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **36**: IX-XV.
- [6] J. Pielichowski, A.P., 2004. *Chemia Polimerów*. Kraków: Wydawnictwo Naukowo Techniczne „Teza”.
- [7] Z. Florjańczyk, S.P., 2008. *Chemia Polimerów*. Warszawa: PWN.
- [8] Hsieh H., Q.R.P., 1996. *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications (1st ed.)*. . CRC Press.
- [9] Stolarczyk, J., 2022. *Ionic living polymerization*. *Polimery*. **47**: 680-684.
- [10] Margl, P., 2009. *Mechanisms for anionic butadiene polymerization with alkyl lithium species*. *Canadian Journal of Chemistry*. **87**: 891-903.
- [11] B. Ahn, N.P., D. Kim, W. Kim 2018. *Influence of End-Functionalized Solution Styrene-Butadiene Rubber On Silica-Filled Vulcanizates With Various Silica-Silane Systems*. *Rubber Chemistry and Technology*. **92**.
- [12] Hirao A., G.R., Ishizone T., 2014. *Advances in living anionic polymerization: From functional monomers, polymerization systems, to macromolecular architectures*. *Macromolecules*. **47**: 1883-1905.
- [13] Porter, G., 2016. *Progress in Reaction Kinetics: Volume 2*. Pergamon.
- [14] Fuoss, R.M., 1957. *Ionic Association. I. Derivation of Constants from Conductance Data*. *Journal of the American Chemical Society*. **79**: 3301-3303.
- [15] Winstein, S., et al., 1954. *Salt Effects And Ion-Pairs In Solvolysis*, *Journal of the American Chemical Society*. **76**: 2597-2598.
- [16] Lewis, H.L. and T.L. Brown, 1970. *Association of alkyllithium compounds in hydrocarbon media. Alkyllithium-base interactions*. *Journal of the American Chemical Society*. **92**: 4664-4670.
- [17] Thomas, R.D., M.T. Clarke, and T. Corby Young, 1987. *¹³C chemical shift substituent parameters for alkyllithium compounds in hydrocarbon solvents*. *Journal of Organometallic Chemistry*. **328**: 239-248.
- [18] McGarrity, J.F. and C.A. Ogle, 1985. *High-field proton NMR study of the aggregation and complexation of n-butyllithium in tetrahydrofuran*. *Journal of the American Chemical Society*. **107**: 1805-1810.
- [19] Seebach, D., R. Hässig, and J. Gabriel, 1983. *¹³C NMR spectroscopy of organolithium compounds at low temperatures. Structural information from the ¹³C, ⁶Li coupling*. *Helvetica Chimica Acta*. **66**: 308-337.
- [20] Fraenkel, G., et al., 1984. *Structure and dynamic behavior of a chiral alkyllithium compound: carbon-13 and lithium-6 NMR of sec-butyllithium*. *Journal of the American Chemical Society*. **106**: 255-256.
- [21] Bauer, W., W.R. Winchester, and P.v.R. Schleyer, 1987. *Monomeric organolithium compounds in tetrahydrofuran: tert-butyllithium, sec-butyllithium, supermesityllithium, mesityllithium, and phenyllithium. Carbon-lithium coupling constants and the nature of carbon-lithium bonding*. *Organometallics*. **6**: 2371-2379.

- [22] Thomas, R.D., et al., 1986. *Fluxional exchange of tert-butyllithium tetramers from temperature-dependent carbon-13-lithium-6 coupling*. Organometallics. **5**: 1851-1857.
- [23] Weiner, M., G. Vogel, and R. West, 1962. *The Physical Properties and Structure of t-Butyllithium*. Inorganic Chemistry. **1**: 654-658.
- [24] Bates, T.F., M.T. Clarke, and R.D. Thomas, 1988. *Unusual stability of an alkylolithium dimer: Preparation, properties, and decomposition mechanism of tert-butyllithium dietherate dimer*. Journal of the American Chemical Society. **110**: 5109-5112.
- [25] Bergander, K., et al., 1994. *NMR spectroscopy of organolithium compounds, Part XVI: The aggregation behavior of butyllithium, phenyllithium, and lithium diisopropylamide in dimethoxy- and diethoxymethane*. Tetrahedron. **50**: 5861-5868.
- [26] Kozak, R. and M. Matlengiewicz, 2017. *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*. Polymer Testing. **64**: 20-37.
- [27] Ishizone, T. and R. Goseki, *Anionic Addition Polymerization (Fundamental)*, in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, S. Kobayashi and K. Müllen, Editors. 2015, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 23-33.
- [28] Arest-Yakubovich, A.A. and G.I. Litvesenko, 1996. *Chain transfer reactions in anionic polymerization of nonpolar monomers*. Progress in Polymer Science. **21**: 335-398.
- [29] Chen, B., et al., 2014. *A Novel Efficient Ligand in Anionic Polymerization at Elevated Temperature*. Chinese Journal of Chemistry. **32**: 1128-1134.
- [30] Halasa, A.F., et al., 2005. *High vinyl high styrene solution SBR*. Polymer. **46**: 4166-4174.
- [31] Kozak, R. 2017. *Wpływ kompleksów typu σ oraz μ na mikrostrukturę polibutadienu otrzymywanego w procesie polimeryzacji anionowej*, Uniwersytet Śląski w Katowicach: Katowice.
- [32] Werbowyj, R., S. Bywater, and D.J. Worsfold, 1986. *Complexes of butadienyllithium oligomers with tetramethylethylenediamine and polymer microstructure in diamine modified butadiene polymerization*. European Polymer Journal. **22**: 707-710.
- [33] C. Schade, W.F., H. Gausepohl et al. 2002. *Method For Retarded Anionic Polymerization*, BASF.
- [34] Carlotti, S., et al., 2009. *Retarded anionic polymerization (RAP) of styrene and dienes*. Polymer. **50**: 3057-3067.
- [35] Hirohara, H., K. Takaya, and N. Ise, 1971. *A Study of the Effect of Impurities in Living Anionic Polymerization*. Macromolecules. **4**: 288-290.
- [36] Bansod, N.D., et al., 2018. *Functionalization Of EPDM Rubber Toward Better Silica Dispersion And Reinforcement*. Rubber Chemistry and Technology. **92**: 219-236.
- [37] Wu, X., et al., 2019. *Designing novel epoxy-terminated polybutadiene to construct chemical interface between nanosilica and rubbers with green nature*. Composites Part B: Engineering. **178**: 107451.
- [38] Zhang, J., et al., 2018. *Adsorptive desulfurization of metal phthalocyanine functionalized poly-ionic liquids grafted to silica gel*. Fuel. **220**: 513-520.
- [39] Quirk, R.P., et al., 1991. *Recent Advances in Anionic Synthesis of Functionalized Polymers*. Rubber Chemistry and Technology. **64**: 648-660.

- [40] Kozak, R. and M. Matlengiewicz, 2015. *Influence of Polar Modifiers on Microstructure of Polybutadiene Obtained by Anionic Polymerization. Part 2: Lewis Base (σ) Amine-Ether and Ether-Type Polar Modifiers*. International Journal of Polymer Analysis and Characterization. **20**: 602-611.
- [41] Kozak R., M.M., 2015. *Influence of Polar Modifiers on Microstructure of Polybutadiene Obtained by Anionic Polymerization. Part 1: Lewis Base (σ) Amine-Type Polar Modifiers*. International Journal of Polymer Analysis and Characterization. **20**: 574–588.
- [42] Kozak R., M.M., 2016. *Influence of polar modifiers on microstructure of polybutadiene obtained by anionic polymerization. Part 3: Lewis acid alkoxide (μ) and Lewis base amine, amine-ether, and ether mixed-type ($\sigma+\mu$) polar modifiers*. International Journal of Polymer Analysis and Characterization. **21**: 44-58.
- [43] Kozak R., M.M., 2016. *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*. International Journal of Polymer Analysis and Characterization. **21**: 59-68.
- [44] Halasa, A.F., et al., 2013. *Synthesis of random or tapered solution styrene-butadiene copolymers in the presence of sodium dodecylbenzene sulfonate as a polar modifier*. Journal of Applied Polymer Science. **127**: 2116-2120.
- [45] Yang, X., Y. Wang, and J. Jia, 2005. *Studies on chain transfer reaction in butadiene polymerization initiated with n-butyl lithium and novel promoter potassium para-methylphenoxide*. Journal of Applied Polymer Science. **95**: 1215-1218.
- [46] A.F. Halasa, W.L.H., D.J. Zanzig, P.H. Sandstrom, S.K. Henning, D. Lucas. 1997. *Initiative system*.
- [47] Cheng, T.C. and A.F. Halasa, 1976. *Anionic polymerization. IV. Effect of crown ethers on alkylsodium initiator*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. **14**: 583-589.
- [48] Ding, J., et al., 1991. *Use of crown ether in the anionic polymerization of propylene oxide—2. Molecular weight and molecular weight distribution*. European Polymer Journal. **27**: 895-899.
- [49] Ding, J., C. Price, and C. Booth, 1991. *Use of crown ether in the anionic polymerization of propylene oxide—1. Rate of polymerization*. European Polymer Journal. **27**: 891-894.
- [50] Johnson, A.F. and D.J. Worsfold, 1965. *Anionic polymerization of butadiene and styrene*. Journal of Polymer Science Part A: General Papers. **3**: 449-455.
- [51] Nakahara, A., K. Satoh, and M. Kamigaito, 2012. *Random copolymer of styrene and diene derivatives via anionic living polymerization followed by intramolecular Friedel–Crafts cyclization for high-performance thermoplastics*. Polymer Chemistry. **3**: 190-197.
- [52] Carlotti, S., et al., 2007. *Sodium hydride as a new initiator for the retarded anionic polymerization (RAP) of styrene*. Polymer. **48**: 4322-4327.
- [53] Hsieh, H.L., 1976. *Effects of diethylzinc in alkyl lithium-initiated polymerizations*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. **14**: 379-386.
- [54] Cheng, T.C. and A.F. Halasa, 1976. *Anionic polymerization. III. Polymerization of butadiene with alkali metal alkoxide-modified alkali metal system*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. **14**: 573-581.

- [55] Cheng, T.C., A.F. Halasa, and D.P. Tate, 1971. *Effect of alkoxides on chain termination and chain transfer of sodium-catalyzed polybutadiene*. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry. **9**: 2493-2502.
- [56] Halasa, A.F., et al., 2010. *Random low vinyl styrene-isoprene copolymers*. European Polymer Journal. **46**: 2013-2018.
- [57] Livigni, R.A., 2013. *Discovery And Development Of A New Synthetic Rubber: High Trans SBR*. Rubber Chemistry and Technology. **86**: 343-350.
- [58] Lochmann, L., 2000. *Reaction of Organolithium Compounds with Alkali Metal Alkoxides – A Route to Superbases*. European Journal of Inorganic Chemistry. **2000**: 1115-1126.
- [59] Lochmann, L. and M. Janata, 2014. *50 years of superbases made from organolithium compounds and heavier alkali metal alkoxides*. Open Chemistry. **12**: 537-548.
- [60] Halasa, A.F. and W.L. Hsu, 2002. *Synthesis of high vinyl elastomers via mixed organolithium and sodium alkoxide in the presence of polar modifier*. Polymer. **43**: 7111-7118.
- [61] W.L. Hsu, B.A.M., A.F. Halasa, M.B. Rodgers, J.L. Gabor. 1993. *Isoprene-butadiene rubber*.
- [62] Liu, X., et al., 2014. *Preparation, structure, and properties of solution-polymerized styrene-butadiene rubber with functionalized end-groups and its silica-filled composites*. Polymer. **55**: 1964-1976.
- [63] Peng, S. and B. Bhushan, 2012. *Smart polymer brushes and their emerging applications*. RSC Advances. **2**: 8557-8578.
- [64] Pitsikalis, M. and N. Hadjichristidis, 1995. *Model Mono-, Di-, and Tri-omega.-Functionalized Three-Arm Star Polybutadienes. Synthesis and Association in Dilute Solutions by Membrane Osmometry and Static Light Scattering*. Macromolecules. **28**: 3904-3910.
- [65] Sun, Z., et al., 2017. *Tailoring silica-rubber interactions by interface modifiers with multiple functional groups*. RSC Advances. **7**: 38915-38922.
- [66] Tonhauser, C. and H. Frey, 2010. *A Road Less Traveled to Functional Polymers: Epoxide Termination in Living Carbanionic Polymer Synthesis*. Macromolecular Rapid Communications. **31**: 1938-1947.
- [67] Tonhauser, C., et al., 2010. *Multihydroxyl-Functional Polystyrenes in Continuous Flow*. Macromolecules. **43**: 5582-5588.
- [68] Sun, C., et al., 2019. *Improvement of Silica Dispersion in Solution Polymerized Styrene-Butadiene Rubber via Introducing Amino Functional Groups*. Industrial & Engineering Chemistry Research. **58**: 1454-1461.
- [69] Dickstein, W.H. and C.P. Lillya, 1989. *Blocked-amine functional initiator for anionic polymerization*. Macromolecules. **22**: 3882-3885.
- [70] Schulz, D.N., A.F. Halasa, and A.E. Oberster, 1974. *Anionic polymerization initiators containing protected functional groups and functionally terminated diene polymers*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. **12**: 153-166.
- [71] Babula, P., R. Kozak, and E. Schab-Balcerzak, 2025. *Synthesis and characterization of anionic polymerization initiator from functional styrene derivative*. Journal of Applied Polymer Science. **142**: e56409.
- [72] Quirk, R.P., et al., 2009. *Anionic Synthesis of Chain-End and In-Chain, Cyano-Functionalized Polystyrenes by Hydrosilylation of Allyl Cyanide with Silyl Hydride-Functionalized Polystyrenes*. Macromolecules. **42**: 494-501.

- [73] Quirk, R.P. and S. Sahoo, 2013. *Anionic Synthesis of α -Functionalized Polymers by Combination of 1,1-Diphenylethylene and Hydrosilation Chemistry*. Macromolecular Symposia. **325-326**: 77-88.
- [74] Quirk, R.P., et al., 2013. *General Functionalization Method for Synthesis of α -Functionalized Polymers by Combination of Anionic Polymerization and Hydrosilation Chemistry*. Macromolecular Symposia. **323**: 51-57.
- [75] Dong, R., et al., 2015. *Functional Supramolecular Polymers for Biomedical Applications*. Advanced Materials. **27**: 498-526.
- [76] Huang, L. and C.-J. Liu, 2022. *Progress for the development of antibacterial surface based on surface modification technology*. Supramolecular Materials. **1**: 100008.
- [77] Jagur-Grodzinski, J., 1999. *Biomedical application of functional polymers*. Reactive and Functional Polymers. **39**: 99-138.
- [78] Pisklaková, L., et al., 2024. *Trends in the Incorporation of Antiseptics into Natural Polymer-Based Nanofibrous Mats*. Polymers. **16**: 664.
- [79] Wegner, G., 2000. *Functional polymers*. Acta Materialia. **48**: 253-262.
- [80] Wiacek, M., et al., 2014. *Halogeno-modified polystyrene: monomer reactivity ratios, thermal behaviour and flammability*. Polymer International. **63**: 1982-1990.
- [81] Tohyama, M., et al., 1996. *Synthesis of end-functionalized polymer by means of living anionic polymerization, 5. Syntheses of polystyrenes and polyisoprenes with hydroxy and mercapto end groups by reactions of the living polymers with haloalkanes containing silyl ether and silyl thioether functions*. Macromolecular Chemistry and Physics. **197**: 3135-3148.
- [82] Ansari, A., et al., 2024. *Epoxy modified styrene butadiene rubber (SBR) in green tire application*. European Polymer Journal. **213**: 113069.
- [83] Kopiasz, R.J., et al., 2021. *Controlled post-polymerization modification through modulation of repeating unit reactivity: Proof of concept discussed using linear polyethylenimine example*. Polymer. **217**: 123452.
- [84] Patrick Theato, H.-A.K., 2013. *Functional Polymers by Post-Polymerization Modification: Concepts, Guidelines and Applications*. Wiley.
- [85] Bandermann, F., H.-D. Speikamp, and L. Weigel, 1985. *Bifunctional anionic initiators: A critical study and overview*. Die Makromolekulare Chemie. **186**: 2017-2024.
- [86] Warzelhan, V., H. Höcker, and G.V. Schulz, 1980. *The anionic polymerization of methyl methacrylate with a bifunctional initiator*. Die Makromolekulare Chemie. **181**: 149-163.
- [87] Stewart, M.J., N. Shepherd, and D.M. Service, 1990. *Anionic functional initiators. I: 3-dimethylaminopropyllithium as an initiator for the synthesis of Bi- and difunctional polybutadienes*. British Polymer Journal. **22**: 319-325.
- [88] Meier, J.G., et al., 2009. *Relaxation Dynamics of Hydration Water at Activated Silica Interfaces in High-Performance Elastomer Composites*. Macromolecules. **42**: 2127-2134.
- [89] Nichols M. A., W.P.G., 1993. *Solid-State Structures of n-Butyllithium-TMEDA, -THF, and -DME Complexes*. Journal of the American Chemical Society. **115**: 1568-1572.
- [90] Reich, H.J., 2013. *Role of Organolithium Aggregates and Mixed Aggregates in Organolithium Mechanisms*. Chemical Reviews. **113**: 7130-7178.
- [91] Anderegg, G., 1980. *Thermodynamics of complex formation with multi-dentate ligands*. Inorganica Chimica Acta. **40**: X44.

- [92] Melchior, A., et al., 2022. *Entropy and Enthalpy Effects on Metal Complex Formation in Non-Aqueous Solvents: The Case of Silver(I) and Monoamines*. *Entropy*. **24**: 1253.
- [93] Richardson, M.J., *Quantitative Differential Scanning Calorimetry*, in *Developments in Polymer Characterisation—I*, J.V. Dawkins, Editor. 1978, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 205-244.