

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

На правах рукописи

УДК 541.64:66.095.26[921+922+936.4]:54-112:665.53

**Гульник  
Максим Игоревич**

**КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВЫХ  
МОНОМЕРОВ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

**Минск, 2022**

Работа выполнена в Белорусском государственном университете и в Учреждении Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

Научный руководитель: **Костюк Сергей Викторович**  
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений Белорусского государственного университета

Официальные оппоненты: **Воробьёва Елена Викторовна**  
доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией полимерсодержащих дисперсных систем Государственного научного учреждения «ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

**Григорьев Юрий Викторович**  
кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией химии конденсированных сред Учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

Оппонирующая организация: Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

Защита диссертации состоится «7» октября 2022 г. в 14:00 на заседании Совета по защите диссертаций Д 01.24.01 при Государственном научном учреждении «ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ» по адресу: 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, к. 402.

Тел./факс (+375-17) 272-16-79, электронная почта: [secr@ifoch.bas-net.by](mailto:secr@ifoch.bas-net.by)

С диссертацией можно ознакомиться на сайте ИФОХ НАН Беларуси.

Автореферат разослан « » сентября 2022 г.

Учёный секретарь  
Совета по защите диссертаций,  
кандидат химических наук



С.А. Праценко

## ВВЕДЕНИЕ

Современное техногенное общество сложно сейчас представить без полимерных материалов. Благодаря широкому спектру практически важных свойств (в первую очередь таких как лёгкость, высокая прочность, стойкость и эластичность) синтетические полимеры за последние полвека позволили значительно улучшить качество жизни людей и нашли широкое применение в различных областях: начиная от производства бытовых предметов и заканчивая энергетикой, медициной, машиностроением и космической промышленностью. На сегодняшний день основным источником сырья для синтеза полимеров в промышленности выступает нефтеперерабатывающая отрасль. По существующим оценкам ежегодно около 8% от общего количества добываемой в мире нефти (~ 332 млн. тонн на 2021 г.) расходуется на синтез промышленно важных мономеров. Если настоящая тенденция к растущему спросу и наращиванию объёмов производства синтетических полимеров сохранится, то ожидается увеличение этого показателя до 20%. Однако ограниченные запасы природных ископаемых и высокая скорость их потребления уже сейчас заставляют серьёзно задуматься о неизбежном дефиците нефтепродуктов в будущем и искать альтернативные источники сырья. Сегодня наиболее очевидной и подходящей альтернативой представляется использование растительной биомассы как быстро возобновляемого источника промышленно важных химических соединений и, следовательно, полимерных материалов на их основе.

Благодаря огромному биоразнообразию синтезируемых в природе химических соединений, на сегодняшний день известно большое количество органических молекул, которые содержат функциональные группы различной природы и реакционной способности. Многие из них включают структурно доступные двойные и сопряженные диеновые связи, что делает их весьма интересными объектами исследований в качестве мономеров в процессах цепной полимеризации.

Стоит заметить, что из-за невысокой реакционной способности природных соединений в реакциях полимеризации большее внимание в настоящее время уделяется синтезу разнообразных полимерных структур из модифицированных молекул. Однако дополнительные стадии превращения природных соединений приводят к усложнению процесса получения полимеров на их основе. Поэтому весьма актуальной остается задача разработки более эффективных каталитических систем, позволяющих напрямую синтезировать полимеры различной конфигурации из биодоступных мономеров. Таким образом, комбинация реакционноспособных природных мономеров с современными возможностями полимеризационных методик, в частности катионной полимеризации, может стать

перспективной платформой для создания новых полимерных материалов, что и обуславливает актуальность данного диссертационного исследования.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Связь работы с крупными научными программами.** Диссертационная работа соответствует приоритетным направлениям научных исследований Республики Беларусь на 2016-2020 годы «2. Химический синтез и продукты», утверждённым постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12.03.2015 № 190, а также приоритетным направлениям научных исследований Республики Беларусь на 2021-2025 годы «2. Биологические, медицинские, фармацевтические и химические технологии и производства», утверждённым указом Президента Республики Беларусь от 07.05.2020 № 156.

Научно-исследовательская часть работы проводилась в лаборатории катализа полимеризационных процессов Учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», а также на кафедре высокомолекулярных соединений химического факультета Белорусского государственного университета в рамках проектов ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (задание 6.39 «Направленный синтез функциональных гомополимеров, блок-сополимеров и более сложных макромолекулярных структур на основе мономеров из нефтехимического и возобновляемого (растительного) сырья», подпрограмма «Полимерные материалы и технологии», 2016-2018, № г.р. 20161375); ГПНИ «Химические технологии и материалы» (задание 4.1.12 «Синтез новых полимерных материалов на основе мономеров терпенового ряда и канифоли», подпрограммы «Лесохимия», 2018-2020, № г.р. 20180174).

**Цель и задачи исследования.** Целью данной работы являлась разработка эффективных каталитических систем традиционной и контролируемой катионной полимеризации ряда природных соединений для синтеза полимеров на основе мономеров из возобновляемого растительного сырья.

Реализация поставленной цели достигалась решением следующих задач:

- изучить закономерности протекания эмульсионной катионной гомо- и сополимеризации  $\beta$ -мирцена в присутствии каталитической системы на основе хлорида иттербия (III) и разветвлённого додецилбензолсульфоната натрия;
- оценить молекулярно-массовые характеристики, микроструктуру и термические свойства поли( $\beta$ -мирцена) и поли( $\beta$ -мирцен-*co*-стиролов), синтезированных методом эмульсионной катионной (со)полимеризации;
- исследовать катионную полимеризацию  $\beta$ -пинена в присутствии ряда алкилалюминий хлоридов ( $i\text{-Bu}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Me}_2\text{AlCl}$ ) в качестве

соинициаторов для установления оптимального состава инициирующей системы контролируемой полимеризации монотерпена;

- исследовать катионную полимеризацию *транс*-анетола в присутствии каталитического комплекса на основе хлорида алюминия ( $\text{AlCl}_3$ ) и дифенилового эфира ( $\text{Ph}_2\text{O}$ ) в среде ароматических растворителей (толуол и  $\alpha,\alpha,\alpha$ -трифтортолуол) для синтеза гомополимера с высокой молекулярной массой в «мягких» температурных условиях (от  $-20^\circ\text{C}$  до  $+20^\circ\text{C}$ );

- разработать каталитическую систему «квазиживой» катионной полимеризации *транс*-анетола на основе хлорида олова (IV) для синтеза полимера с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, установить механизм катионной полимеризации природного мономера в исследованных условиях, а также оценить термические и механические свойства синтезированных полианетолов.

**Объектами исследования** были мономеры ( $\beta$ -мирцен,  $\beta$ -пинен, *транс*-анетол), каталитические комплексы ( $\text{YbCl}_3$ /додецилбензолсульфонат натрия,  $\text{AlCl}_3 \times \text{OPh}_2$ ), кислоты Льюиса ( $i\text{-Bu}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Me}_2\text{AlCl}$ ,  $\text{SnCl}_4$ ), электронодоноры (дифениловый эфир, дибутиловый эфир, этилацетат), протонные ловушки (2,6-ди-третбутилпиридин, 2,6-лутидин), инициаторы (2-фенил-2-хлорпропан, 1-хлор-2,2,4,4-тетраметилпентан, 1-(4-метоксифенил)-1-хлорэтан, 1,4-бис(2-хлоризопропил)бензол), дихлорметан, метилциклогексан, толуол,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -трифтортолуол.

**Предметом исследования** являлись катионная (со)полимеризация ряда мономеров природного происхождения, кинетические зависимости (со)полимеризации, молекулярно-массовые характеристики и микроструктура синтезированных (со)полимеров, механизм (со)полимеризации, термические и механические свойства (со)полимеров.

Выбор объектов исследования был основан на отсутствии эффективных каталитических систем, позволяющих проводить традиционную и контролируемую катионную (со)полимеризацию  $\beta$ -мирцена,  $\beta$ -пинена и *транс*-анетола с образованием (со)полимеров с высокой молекулярной массой и регулируемые молекулярно-массовыми характеристиками.

**Научная новизна.** Впервые проведена эмульсионная катионная гомо- и сополимеризация природного  $\beta$ -мирцена в присутствии каталитической системы на основе хлорида иттербия (III) и додецилбензолсульфоната натрия, что позволило синтезировать в «мягких» экспериментальных условиях линейные поли( $\beta$ -мирцены) и поли( $\beta$ -мирцен-со-стиролы), характеризующиеся высокой молекулярной массой ( $M_n = 50000\text{-}175000$  г/моль) и низкой температурой стеклования ( $T_g$  от  $-63^\circ\text{C}$  до  $+15^\circ\text{C}$ ). Впервые установлена микроструктура поли( $\beta$ -мирцена), полученного по катионному механизму. Показано, что полимер преимущественно состоит из мономерных звеньев в 1,4-конфигурации

(1,4-*цис*- (43-45%) и 1,4-*транс*- (49-50%)), которые образуют в полимерных цепях как регулярные последовательности «голова-к-хвосту», так и инверсные структуры «голова-к-голове» (5-10%) и «хвост-к-хвосту» (23-28%). Разработана эффективная методика рециклинга соли иттербия, позволяющая сохранять высокую активность каталитической системы в эмульсионной катионной полимеризации  $\beta$ -мирцена после 7 циклов повторного использования.

Разработана иницирующая система на основе  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  ( $\text{CumCl}/\text{Me}_2\text{AlCl}$ ) для проведения контролируемой катионной полимеризации  $\beta$ -пинена с образованием полимеров, характеризующихся регулируемыми значениями молекулярной массы ( $M_n$  до 6500 г/моль) и относительно низкими показателями полидисперсности ( $\text{Đ} < 1,42$ ).

Впервые синтезирован гомополимер с относительно высокой молекулярной массой ( $M_n \leq 22000$  г/моль) катионной полимеризацией природного *транс*-анетола в присутствии каталитического комплекса на основе хлорида алюминия и дифенилового эфира ( $\text{AlCl}_3 \times \text{OPh}_2$ ) в качестве соинициатора в среде толуола в «мягких» температурных условиях (от  $-20^\circ\text{C}$  до  $+20^\circ\text{C}$ ).

Систематически исследована катионная полимеризация *транс*-анетола в присутствии хлорида олова (IV) ( $\text{SnCl}_4$ ) в качестве соинициатора, что позволило впервые провести «квазиживую» катионную полимеризацию данного природного соединения. Полианетола с контролируемыми значениями молекулярной массы ( $M_n \leq 24000$  г/моль) и низкими показателями полидисперсности ( $\text{Đ} < 1,3$ ) были получены на трехкомпонентных иницирующих системах  $\text{CumCl}/\text{SnCl}_4/2,6$ -лутидин и  $\text{DiCumCl}/\text{SnCl}_4/2,6$ -лутидин. Впервые предложен механизм катионной полимеризации *транс*-анетола, согласно которому из-за стерических и электронных эффектов процесс полимеризации сопровождается побочными реакциями передачи цепи на мономер через его алкилирование с образованием макромономеров, сополимеризация которых с *транс*-анетолом приводит к формированию разветвлённых полимерных структур.

Впервые определены термические и механические свойства полианетолов и установлено, что полученные методом катионной полимеризации полимеры характеризуются высокими температурами стеклования ( $T_c = 218-260^\circ\text{C}$ ) и термической деструкции ( $T_{д5} = 382-386^\circ\text{C}$ ), а также высоким модулем Юнга ( $E = 3,1 \pm 3,2$  ГПа), значения которых близки к соответствующим характеристикам полистирола и полиметилметакрилата, получаемым в промышленности.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Метод эмульсионной катионной гомополимеризации  $\beta$ -мирцена в присутствии каталитической системы на основе хлорида иттербия (III) и разветвленного додецилбензолсульфоната натрия, который впервые позволил синтезировать высокомолекулярный полимер из линейного монотерпена по катионному механизму.

2. Результаты исследования эмульсионной катионной сополимеризации  $\beta$ -мирцена со стиролом в присутствии каталитической системы на основе хлорида иттербия (III) и додецилбензолсульфоната натрия, способствовавшие разработке методологии синтеза статистических сополимеров различного состава.

3. Закономерности катионной полимеризации  $\beta$ -пинена в присутствии ряда алкилалюминий хлоридов ( $i$ -Bu<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, Me<sub>2</sub>AlCl) в качестве соинициаторов, позволившие разработать иницирующую систему для реализации контролируемой катионной полимеризации природного соединения.

4. Результаты исследования катионной полимеризации *транс*-анетола в присутствии каталитического комплекса на основе хлорида алюминия и дифенилового эфира в качестве соинициатора в среде толуола, предоставившие возможность синтеза полианетолов с высокой молекулярной массой в «мягких» температурных условиях (от  $-20^{\circ}\text{C}$  до  $+20^{\circ}\text{C}$ ).

5. Результаты исследования катионной полимеризации *транс*-анетола в присутствии хлорида олова (IV) в качестве соинициатора, которые позволили впервые синтезировать полианетола с контролируемыми значениями молекулярной массы ( $M_n$  до 24000 г/моль) и низкими коэффициентами полидисперсности ( $\text{Đ} < 1,3$ ), характеризующиеся высокой термической стабильностью и механической прочностью.

**Личный вклад соискателя** заключается в анализе литературных данных по теме диссертационной работы, проведении эксперимента, анализе и интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций и представлении результатов проведенных исследований на научных конференциях. Постановка задач, планирование экспериментальной работы, обсуждение полученных результатов, их обобщение и изложение в виде устных докладов и научных статей осуществлялись совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

**Апробация диссертации и информация об использовании её результатов.** Материалы диссертации были представлены на следующих конференциях: 12<sup>th</sup>, 14<sup>th</sup> Saint-Petersburg young scientist conference “Modern problems of polymer science” (Saint-Petersburg, Russia, 2016, 2018), Baltic Polymer Symposium BPS-2017 (Tallinn, Estonia, 2017), Baltic Polymer Symposium BPS-2019 (Vilnius, Lithuania, 2019).

Полученные в ходе выполнения диссертационного исследования результаты реализованы в лабораторном практикуме курса по выбору “Метод получения и исследования полимеров” для студентов 4-го курса химического факультета БГУ.

**Опубликование результатов диссертации.** Основные результаты, полученные в ходе проведения диссертационного исследования, опубликованы в 9 научных работах, в том числе 4 статьях в рецензируемых научных журналах общим объёмом 5,2 авторских листа и 5 тезисах докладов.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа состоит из оглавления, списка условных обозначений и сокращений, введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложения. Диссертация изложена на 156 страницах, содержит 90 рисунков на 76 страницах, 14 таблиц на 14 страницах и 1 приложение на 1 странице. Библиографический список включает 202 наименования цитируемой литературы и 9 публикаций соискателя на 17 страницах.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** обобщены и проанализированы литературные данные о научном направлении, интенсивно развивающемся в настоящее время в области полимерной химии – синтез полимеров на основе соединений из возобновляемого растительного сырья. В частности, приведены примеры природных соединений, которые являются наиболее перспективными для получения синтетических полимерных материалов из компонентов растительной биомассы, а также рассмотрены основные подходы к синтезу новых полимеров: полимеризация мономеров, полученных модификацией природных соединений, и прямая полимеризация природных мономеров. В данной главе особое внимание уделено представителям класса монотерпенов ( $\alpha$ -пинен,  $\beta$ -пинен,  $\beta$ -мирцен, лимонен, ментол, карвон) и фенилпропаноидов (*транс*-анетол) ввиду их простоты строения, широкой распространённости в природе, лёгкой доступности и высокой реакционной способности. Как результат, подробно описаны известные подходы к модификации таких молекул и каталитические системы, позволившие синтезировать на их основе ряд новых простых и сложных полиэфиров, полиамидов, поликарбонатов, полиуретанов и термостойких полимеров. Кроме того, детально рассмотрены каталитические системы традиционной и контролируемой (со)полимеризации  $\beta$ -мирцена,  $\beta$ -пинена и *транс*-анетола как наиболее активных природных мономеров в реакциях цепной полимеризации.

Последняя часть главы посвящена эмульсионной катионной полимеризации в присутствии каталитической системы на основе солей редкоземельных металлов и анионного ПАВ (Lewis Acid Surfactant combined Catalysts, LASC), которая впервые позволила синтезировать высокомолекулярные (со)полимеры ( $M_n > 100000$  г/моль) по катионному механизму в водной эмульсии.

Во **второй главе** содержится описание объектов исследования, вспомогательных реактивов и способов их очистки. Подробно описаны методики проведения полимеризаций, а также синтеза инициаторов и катализаторов. В работе применялись следующие физико-химические методы исследования: гель-проникающая хроматография (ГПХ), спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и двумерная COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ , лазерная десорбционно-ионизационная масс-спектрометрия

(MALDI-TOF), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА), атомно-силовая микроскопия, оптическая микроскопия, метод динамического светорассеяния, рентгенофазовый анализ. Для оценки распределения электронной плотности в молекулах *транс*-анетола и *n*-метоксистиrolа проводили квантово-химические расчёты в программе Gaussian 09 с использованием метода теории функционала плотности B3LYP/6-31G(d) (геометрия молекул) и B3LYP/6-311+G(d,p) (заряды NBO (natural bond orbital)).

**Третья глава** посвящена результатам исследования эмульсионной катионной гомо- и сополимеризации  $\beta$ -мирцена (рисунок 1) в присутствии каталитической системы на основе хлорида иттербия (III) ( $\text{YbCl}_3$ ) и разветвлённого додецилбензолсульфоната натрия (NaDBS).

**Эмульсионная катионная гомополимеризация  $\beta$ -мирцена.** Катионную полимеризацию  $\beta$ -мирцена проводили в условиях, ранее предложенных для эмульсионной катионной полимеризации структурно близкого изопрена ( $\text{YbCl}_3/\text{NaDBS} = 1/4$  (мол.);  $V(\text{мономер})/V(\text{вода}) = 1/2,3$ ;  $T = 40^\circ\text{C}$ ). Как следует из рисунка 1 (а), в реакции наблюдается продолжительный индукционный период (около 12 ч), после которого природный мономер успешно полимеризуется с высокой скоростью и полностью расходуется в течение 6 часов. Было установлено, что полимеризация осуществляется по традиционному катионному механизму с образованием поли( $\beta$ -мирценов), характеризующихся высокими значениями среднечисловой молекулярной массы ( $M_n = 150000-175000$  г/моль), умеренно высокими коэффициентами полидисперсности ( $\text{Đ} = 2,3-4,1$ ) (рисунок 1 (б)) и низкой температурой стеклования ( $T_c = -63^\circ\text{C}$ ). Показано, что полимеры с меньшими значениями  $M_n$  (до 50000 г/моль) могут быть синтезированы с использованием 1-(4-метоксифенил)этанола (*p*MOS-OH) и пентахлорфенола ( $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$ ) в качестве добавки при соотношении [мономер]/[добавка] = 16,5 (рисунок 1 (б)) [1, 5].

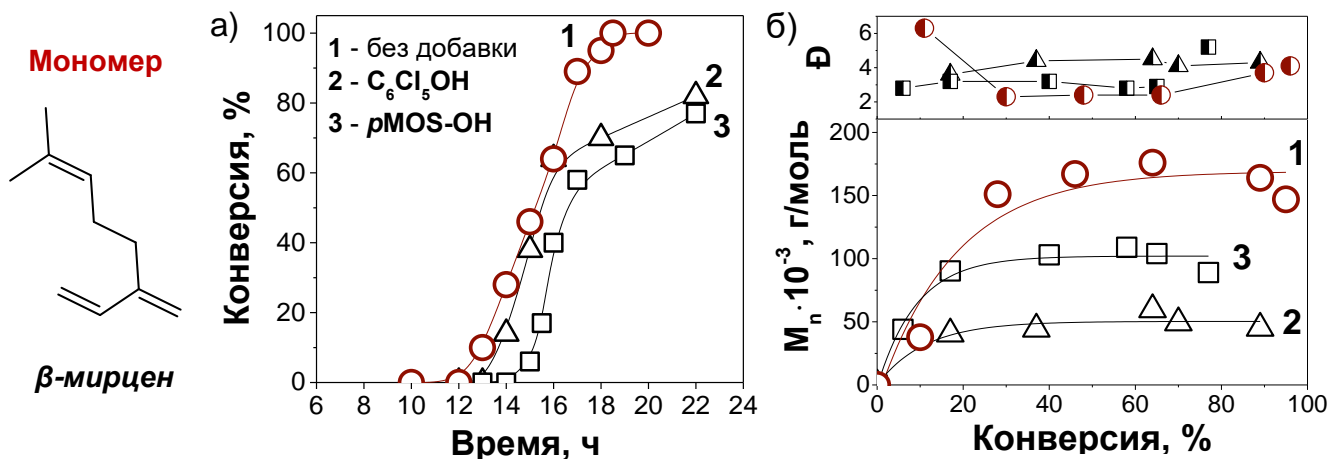


Рисунок 1. Зависимости конверсии мономера от времени (а) и  $M_n$ ,  $\text{Đ}$  от конверсии мономера (б) для эмульсионной катионной полимеризации  $\beta$ -мирцена в присутствии каталитической системы  $\text{YbCl}_3/\text{NaDBS}$

Согласно данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  поли( $\beta$ -мирцен), полученный методом эмульсионной катионной полимеризации, преимущественно состоит из звеньев в 1,4-конфигурации (> 93%) с незначительным присутствием 3,4-звеньев (< 7%) (рисунок 2). Кроме того, чёткое стехиометрическое соотношение между сигналами протонов отдельных групп в протонном спектре указывает на присутствие двух двойных связей в составе мономерного звена, что говорит о высокой степени ненасыщенности полимера [1, 7, 9].

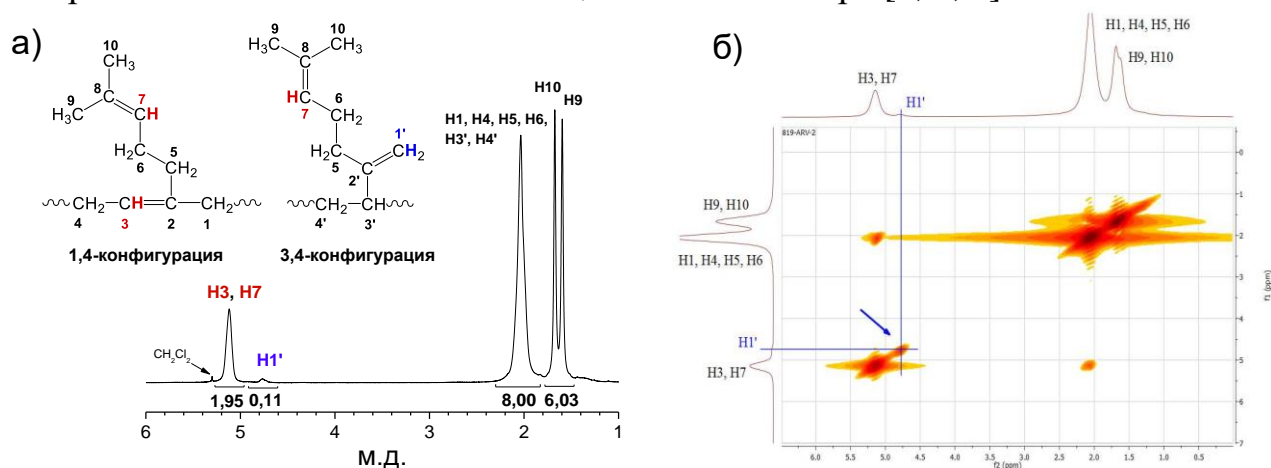


Рисунок 2. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (а) и COSY 2D спектр  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (б) полимирцена, полученного в присутствии каталитической системы  $\text{YbCl}_3/\text{NaDBS}$  ( $M_n = 164000$  г/моль;  $D = 2,7$ )

Анализ спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  показал, что в составе синтезированного поли( $\beta$ -мирцена) 1,4-звенья представлены в *цис*- (45%) и *транс*-конфигурации (49%), характеристические сигналы атомов углерода которых были идентифицированы при 131,36 м.д. ( $M^{\text{C}8}$  на рисунке 3 (а)) и 131,54 м.д. ( $M^{\text{T}8}$  на рисунке 3 (а)), соответственно. В ходе детального анализа алифатической части спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  были также обнаружены сигналы атомов углерода, соответствующие различным типам диад как с регулярным «голова-к-хвосту» (~ 62%), так и с инверсным присоединением 1,4-звеньев («голова-к-голове» (~ 10%) и «хвост-к-хвосту» (~ 28%)) (рисунок 3 (б)) [1, 7].

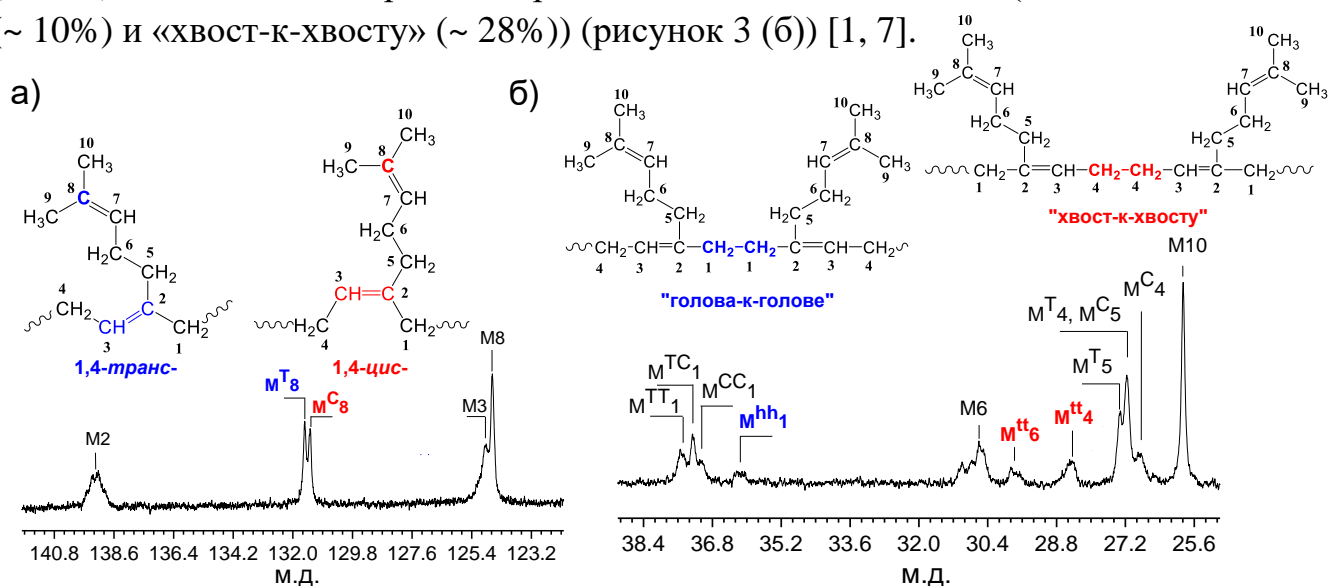


Рисунок 3. Олефиновая (а) и алифатическая (б) части количественного спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  полимирцена ( $M_n = 164000$  г/моль;  $D = 2,7$ )

Для разработки экологически безопасного и экономически привлекательного способа синтеза (со)полимеров на основе природного  $\beta$ -мирцена была исследована возможность рециклинга самого дорого компонента каталитической системы ( $\text{YbCl}_3$ ) в эмульсионной катионной полимеризации монотерпена (таблица 1).

Таблица 1. – Результаты полимеризации  $\beta$ -мирцена в присутствии LASC комплекса на основе регенерированной соли иттербия<sup>1)</sup>

Цикл	Время, ч	Конверсия мономера, %	$M_n \cdot 10^{-3}$ (ГПХ), г/моль	$\bar{D}$
R0	16	66	175,5	2,4
<b>R1</b>	13	<b>82</b>	118,0	2,9
R2	13	14	–	–
<b>R3<sup>2)</sup></b>	16	<b>99</b>	117,0	3,0
<b>R4<sup>2)</sup></b>	16	<b>100</b>	114,4	3,2

Примечания:

<sup>1)</sup>  $m(\text{соли}) = 23$  мг;  $m(\text{NaDBS}) = 78$  мг;  $V(\text{H}_2\text{O}) = 0,35$  мл;  $V(\beta\text{-мирцен}) = 0,15$  мл;  $T = 40^\circ\text{C}$ ;

<sup>2)</sup> После выдерживания водного раствора соли иттербия в кислой среде ( $\text{pH} < 1$ ).

Как следует из таблицы 1, LASC каталитическая система демонстрирует более высокую активность при повторном использовании соли иттербия в сравнении с исходным  $\text{YbCl}_3$  (опыт R0 и R1 в таблице 1). Данное наблюдение объясняется образованием *in situ* в ходе выделения соли  $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$  вместо  $\text{YbCl}_3$  из-за присутствия примеси  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (~ 20% по массе) в промышленном NaDBS. Однако в результате гидролиза соли высокая активность катализатора в полимеризации сохраняется только в первом цикле повторного использования (опыт R1 и R2 в таблице 1). Нами было показано, что выдерживание раствора соли иттербия в кислой среде ( $\text{pH} < 1$ ) в течение 2 ч способствует полному восстановлению её каталитической активности, которая сохраняется даже после 7 циклов повторного использования [1].

Поскольку сополимеры  $\beta$ -мирцена со стиролом представляются хорошей альтернативой бутадиен-стирольным каучукам, также была исследована катионная сополимеризация  $\beta$ -мирцена и стирола в присутствии каталитической системы  $\text{YbCl}_3/\text{NaDBS}$  при  $40^\circ\text{C}$  (рисунок 4).

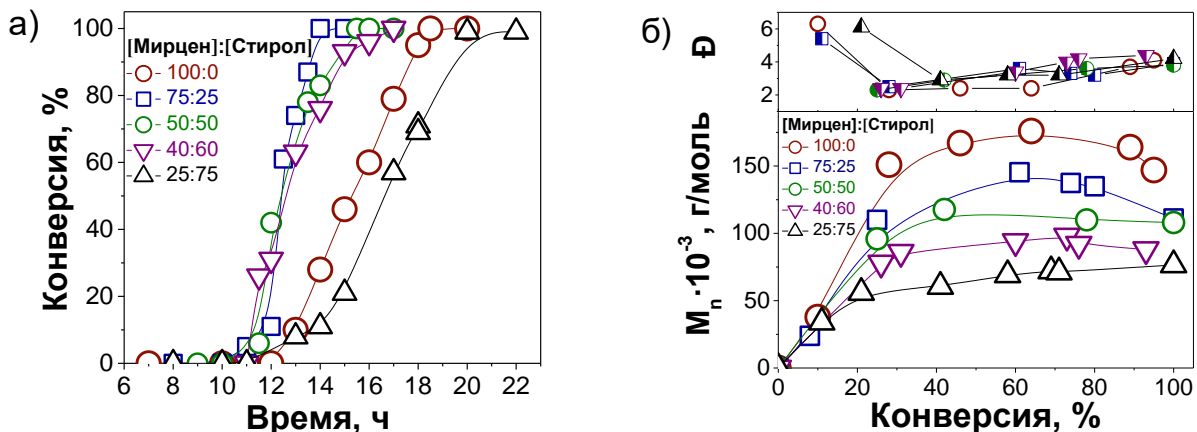


Рисунок 4. Зависимости конверсии сомономеров от времени (а) и  $M_n$ ,  $\bar{D}$  от конверсии сомономеров (б) для эмульсионной катионной сополимеризации  $\beta$ -мирцена со стиролом

Было показано, что  $\beta$ -мирцен сополимеризуется со стиролом в широком диапазоне соотношений  $[\beta\text{-мирцен}]:[\text{стирол}]$  от 75:25 до 25:75 (мол. %) с высокой скоростью, которая практически не зависит от состава исходной сомономерной смеси (рисунок 4 (а)). В отличие от скорости реакции, значения  $M_n$  сополимеров строго уменьшаются от 130000 г/моль до 75000 г/моль с увеличением исходного содержания стирола в сомономерной смеси (рисунок 4 (б)). Наблюдаемая зависимость объясняется ростом концентрации воды (агента передачи цепи) в органической фазе при увеличении содержания более полярного стирола [1, 6, 9].

Образование поли( $\beta$ -мирцен-*со*-стиролов) было подтверждено методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (рисунок 5). При анализе спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  были обнаружены сигналы от диад, образованных соединением мономеров различной природы «стирол-мирцен» и «мирцен-стирол» (С-М и М-С на рисунке 5 (а), соответственно), что является следствием случайного распределения звеньев  $\beta$ -мирцена и стирола в сополимерной цепи [1, 7, 9].

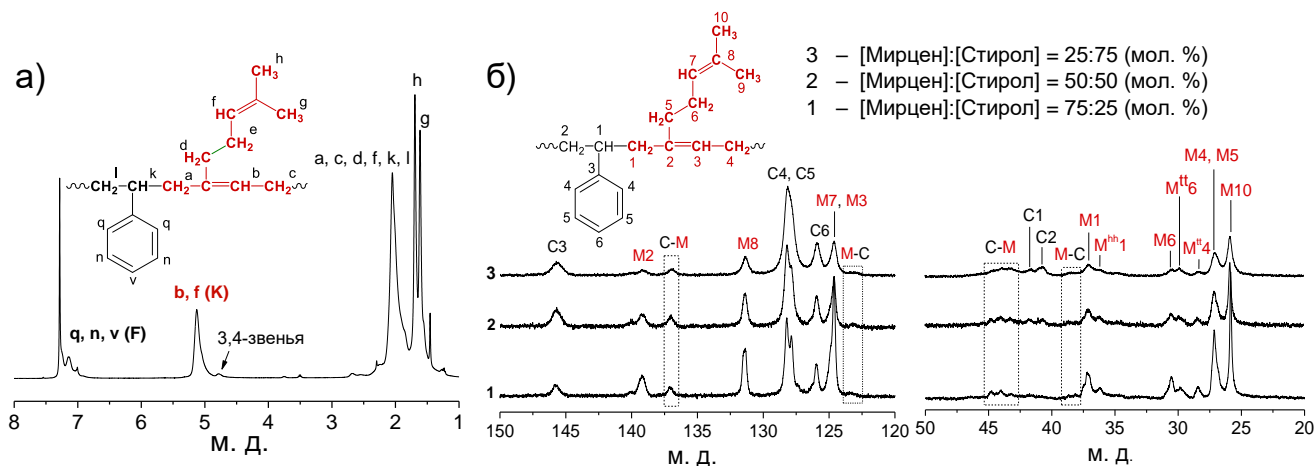


Рисунок 5. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (а) и  $^{13}\text{C}$  (б) поли( $\beta$ -мирцен-*со*-стирола), полученного в присутствии каталитической системы  $\text{YbCl}_3/\text{NaDBS}$

На образование случайных сополимеров также указывает одно значение температуры стеклования поли( $\beta$ -мирцен-*со*-стиролов) (рисунок 6). Как показано на рисунке 6 (б), экспериментальное значение  $T_g$ , определенное методом ДСК, последовательно увеличивается от  $-44^\circ\text{C}$  до  $+15^\circ\text{C}$  с ростом содержания стирола в составе сополимера и хорошо коррелирует с теоретически рассчитанным из уравнения Фокса [1, 9].

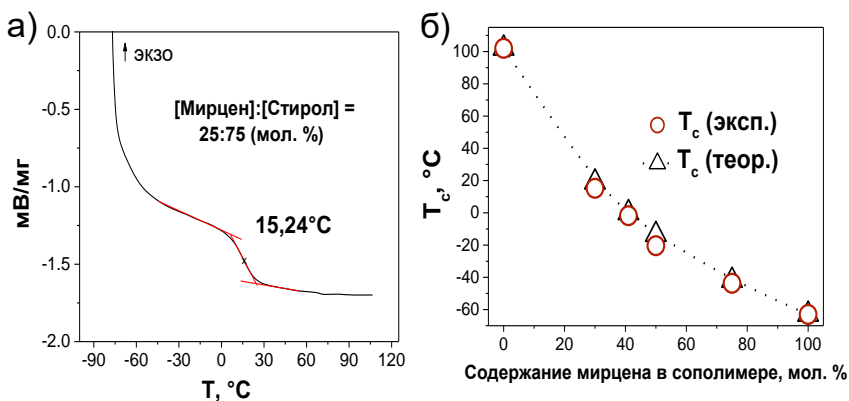


Рисунок 6. Термограмма ДСК поли( $\beta$ -мирцен-*со*-стирола) (а) и зависимость  $T_g$  синтезированных поли( $\beta$ -мирцен-*со*-стиролов) от состава сополимера (б)

В четвертой главе представлены результаты катионной полимеризации  $\beta$ -пинена в присутствии ряда алкилалюминийхлоридов ( $i\text{-Bu}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Me}_2\text{AlCl}$ ) в качестве соинициаторов в смеси растворителей дихлорметан (ДХМ)/метилциклогексан (МЦГ) при  $-78^\circ\text{C}$ . С использованием 2-фенил-2-хлорпропана (CumCl) и 2-хлор-2,4,4-триметилпентана (TMPCl) в качестве инициаторов было показано, что даже в присутствии различных электронодонорных соединений (2,6-лутидин,  $\text{Ph}_2\text{O}$ ,  $\text{EtOAc}$ ,  $\text{Bu}_2\text{O}$ )  $i\text{-Bu}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ - и  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ -соиницируемая полимеризация  $\beta$ -пинена характеризуется очень высокой скоростью реакции: 99%-ная конверсия мономера достигается менее чем за 30 с. Предположительно, в присутствии сильных кислот Льюиса в системе активно протекают побочные реакции передачи/обрыва цепи, что приводит к образованию поли( $\beta$ -пиненов) с низкой молекулярной массой ( $M_n < 4000$  г/моль) и высоким показателем полидисперсности ( $\text{Đ} = 1,6\text{-}2,4$ ). Тем не менее было установлено, что среди всех исследованных электронодоноров 2,6-лутидин является наиболее эффективным при катионной полимеризации  $\beta$ -пинена, позволяя увеличить молекулярную массу полимера (до 6300 г/моль) и уменьшить показатель полидисперсности ( $\text{Đ} = 1,3\text{-}1,6$ ) [2].

В этой же главе показано, что контролируемая катионная полимеризация  $\beta$ -пинена может быть проведена при использовании более слабой кислоты Льюиса ( $\text{Me}_2\text{AlCl}$ ) в качестве соинициатора в смеси ДХМ/МЦГ (2/3 по объёму) при  $-78^\circ\text{C}$ . На контролируемый характер полимеризации  $\beta$ -пинена на иницирующей системе CumCl/ $\text{Me}_2\text{AlCl}$  указывают линейный вид зависимости конверсии мономера от времени в рамках уравнения реакции первого порядка ( $\ln([M_0]/[M])$  vs время), линейное увеличение молекулярной массы полимера с ростом конверсии ( $M_n$  до 6400 г/моль) и низкие значения  $\text{Đ}$  (рисунок 7).

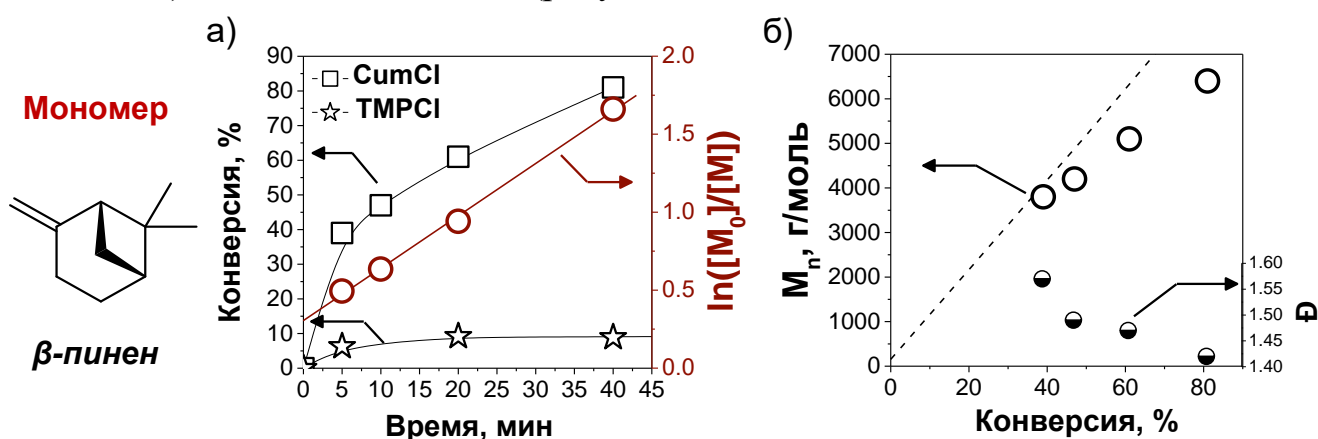


Рисунок 7. Зависимости конверсии мономера и  $\ln([M_0]/[M])$  от времени (а) и  $M_n$ ,  $\text{Đ}$  от конверсии мономера (б) для катионной полимеризации  $\beta$ -пинена в присутствии  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  в качестве соинициатора

Стоит также отметить, что установленные значения  $M_n$  оказались несколько ниже в сравнении с теоретически рассчитанными (конверсия = 81 %,  $M_n^{\text{эксп}} = 6400$  г/моль и  $M_n^{\text{теор}} = 8280$  г/моль) (рисунок 7 (б)), что может быть связано с погрешностью определения  $M_n$  поли( $\beta$ -пиненов) методом ГПХ из-за его относительности ввиду использования полистирольных стандартов [2].

В пятой главе рассмотрены результаты катионной полимеризации *транс*-анетола в присутствии иницирующих систем на основе комплекса хлорида алюминия с дифениловым эфиром ( $\text{AlCl}_3 \times \text{OPh}_2$ ) и хлорида олова (IV) ( $\text{SnCl}_4$ ).

**Катионная полимеризация *транс*-анетола в присутствии комплекса  $\text{AlCl}_3 \times \text{OPh}_2$ .** Полимеризацию *транс*-анетола на иницирующей системе  $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{OPh}_2$  проводили в среде ароматических растворителей (толуол и  $\alpha, \alpha, \alpha$ -трифтортолуол) при температурах от  $-50^\circ\text{C}$  до  $+20^\circ\text{C}$ . В установленных в работе оптимальных условиях ( $[\text{AlCl}_3 \times \text{OPh}_2] = 13$  ммоль/л и  $-20^\circ\text{C}$ ) в толуоле были синтезированы полианетола с молекулярной массой до 16300 г/моль и умеренно высоким коэффициентом полидисперсности ( $\text{Đ} = 3,0-3,5$ ). Анализ кривых ГПХ показал, что все полученные образцы полимера содержат в своём составе высокомолекулярную фракцию ( $\sim 7$  мас. %) (рисунок 8), количество которой ( $\omega$ ) существенно увеличивается при уменьшении температуры реакции до  $-50^\circ\text{C}$  и увеличении полярности реакционной среды за счёт использования  $\alpha, \alpha, \alpha$ -трифтортолуола в качестве растворителя ( $\omega \sim 20\%$ ) [4].

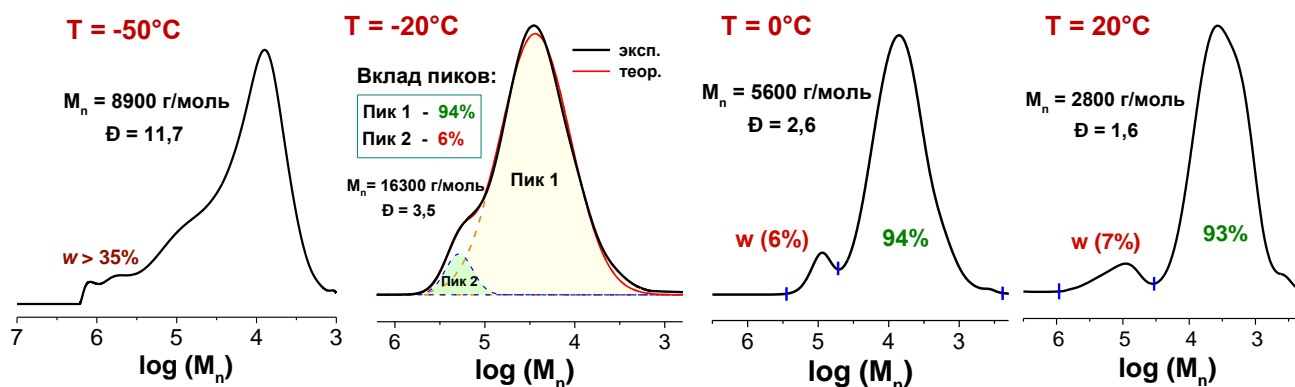


Рисунок 8. Кривые ГПХ полианетола, синтезированных в присутствии иницирующей системы  $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{OPh}_2$  в толуоле при различных температурах

Интересно было обнаружить, что при  $-20^\circ\text{C}$  полимеризация *транс*-анетола демонстрирует первый порядок по мономеру, что указывает на постоянную концентрацию активных центров в ходе реакции (рисунок 9 (а)). Однако отсутствие роста  $M_n$  с конверсией мономера и увеличение  $\text{Đ}$  полианетола (рисунок 9 (б)) свидетельствуют о традиционном механизме полимеризации в присутствии комплекса  $\text{AlCl}_3 \times \text{OPh}_2$  с активно протекающими побочными реакциями передачи цепи [4].

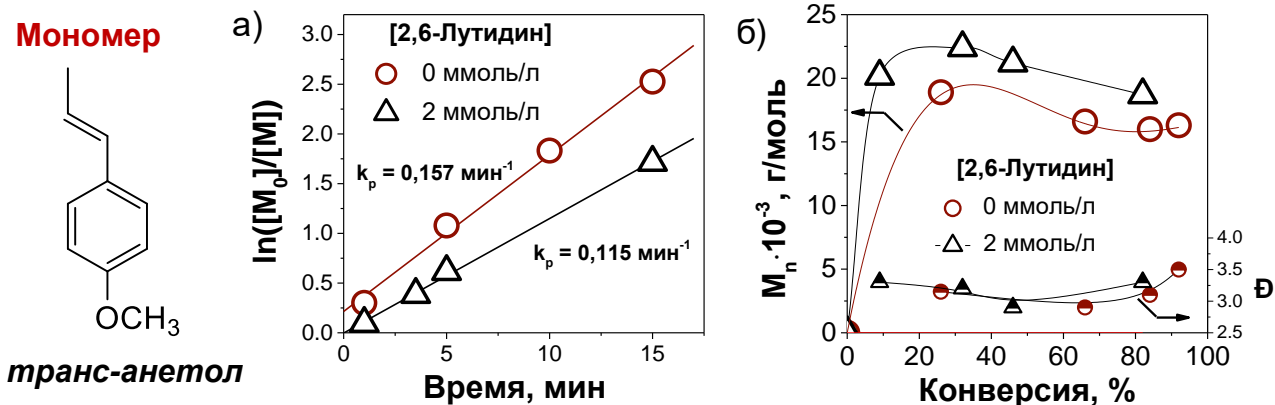


Рисунок 9. Зависимости  $\ln([M_0]/[M])$  от времени (а) и  $M_n$ ,  $\bar{D}$  от конверсии мономера (б) для катионной полимеризации *транс-анетола* в присутствии иницирующей системы  $H_2O/AlCl_3 \times OPh_2$  в толуоле при  $-20^\circ C$

Также было показано, что эффективным способом увеличения молекулярной массы полианетолов в  $AlCl_3 \times OPh_2$ -соиницируемой катионной полимеризации *транс-анетола* является использование протонной ловушки (2,6-лутидин). Действительно, при концентрации 2,6-лутидина равной 2 ммоль/л наблюдается некоторое снижение скорости полимеризации, с одной стороны и с другой – увеличение молекулярной массы полимера до 23000 г/моль (рисунок 9).

«Квазиживая» катионная полимеризация *транс-анетола*. С целью синтеза полианетола в контролируемых условиях была исследована катионная полимеризация *транс-анетола* в присутствии хлорида олова (IV) ( $SnCl_4$ ) в качестве соинициатора. Как следует из рисунка 10, контролируемая полимеризация *транс-анетола* осуществляется в присутствии иницирующей системы  $CumCl/SnCl_4/2,6\text{-лутидин}$  в среде толуола при  $-60^\circ C$ . Об этом свидетельствуют линейный вид зависимостей  $\ln([M_0]/[M])$  vs время и  $M_n$  vs конверсия мономера, а также низкие значения  $\bar{D}$  полимера (1,2-1,3) (рисунок 10). Кроме этого, значения  $M_n$  полианетолов хорошо коррелируют с теоретически рассчитанными из предположения, что одна молекула  $CumCl$  генерирует одну полимерную цепь (рисунок 10 (б)) [3, 8].

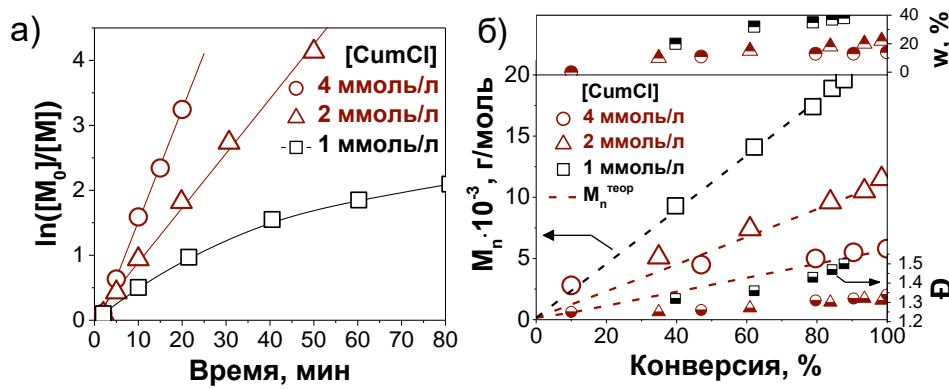


Рисунок 10. Зависимости  $\ln([M_0]/[M])$  от времени (а) и  $M_n$ ,  $\bar{D}$  и  $\omega$  от конверсии мономера (б) для катионной полимеризации *транс-анетола* на иницирующей системе  $CumCl/SnCl_4/2,6\text{-лутидин}$  в толуоле при  $-60^\circ C$

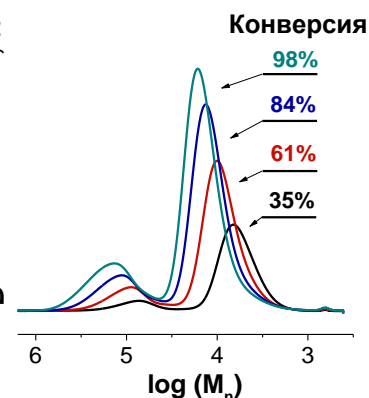


Рисунок 11. Кривые ГПХ полианетолов, полученных при различной конверсии мономера

Как и в случае  $\text{AlCl}_3 \times \text{OPh}_2$ , полианетола, синтезированные в присутствии  $\text{SnCl}_4$ , характеризуются бимодальным молекулярно-массовым распределением и содержат в своём составе высокомолекулярную фракцию (рисунок 11). Интересно, что данная фракция появляется уже на ранних этапах полимеризации и её доля последовательно увеличивается с ростом конверсии мономера (рисунки 10 (б) и 11).

Для оценки стабильности растущих макрокатионов был проведен эксперимент с добавлением дополнительной порции мономера. Как видно из рисунка 12, введение в реакцию эквимольной свежей порции *транс*-анетола приводит к росту молекулярной массы полимера с сохранением низкого значения  $\bar{D}$ . Наряду с этим, смещение основного пика на кривой ГПХ в высокомолекулярную область без видимого образования низкомолекулярного «хвоста» свидетельствует о «квазиживой» природе активных центров в  $\text{SnCl}_4$ -соиницируемой катионной полимеризации *транс*-анетола [3].

Структура полианетола, синтезированного на иницирующей системе  $\text{CumCl}/\text{SnCl}_4/2,6\text{-лутидин}$ , была исследована методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и масс-спектрометрии MALDI-TOF (рисунок 13).

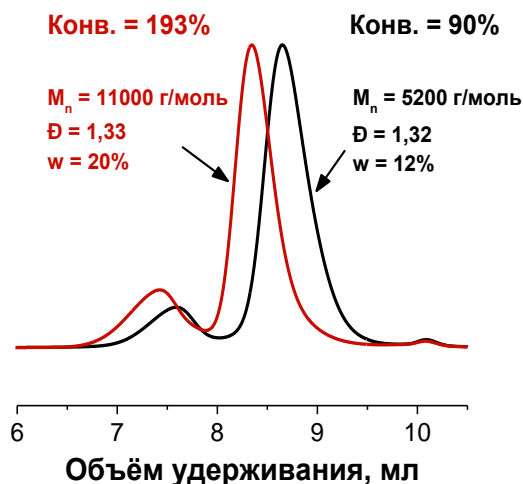


Рисунок 12. Опыт с добавлением дополнительной порции мономера

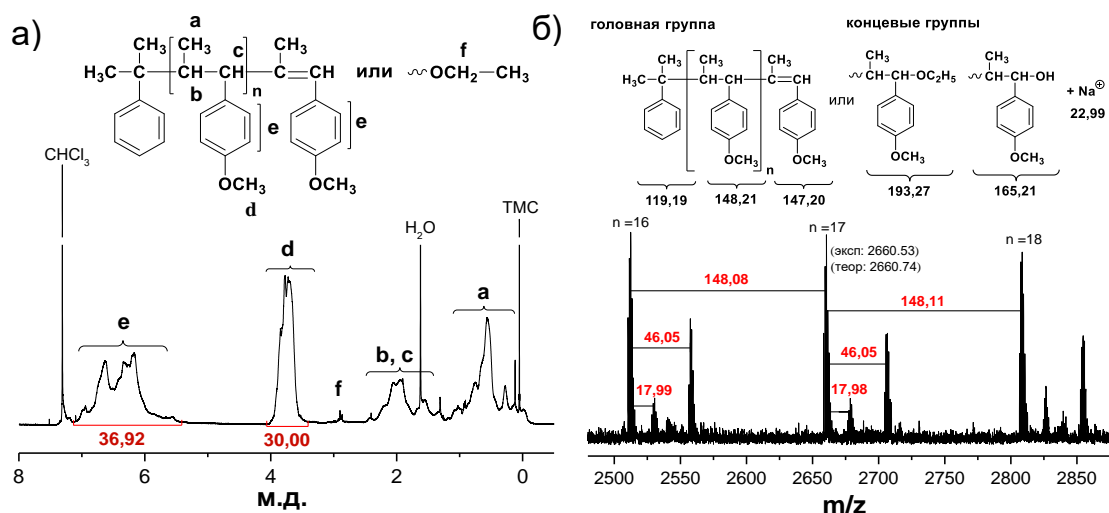


Рисунок 13. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (а) и масс-спектр MALDI-TOF (б) полианетола ( $M_n = 5100$  г/моль;  $\bar{D} = 1,23$ ;  $\omega = 8\%$ )

Как видно из рисунка 13 (б), масс-спектр полианетола содержит несколько семейств пиков, внутри которых соседние сигналы отдалены друг от друга на значение  $m/z$ , равное молекулярной массе *транс*-анетола. При этом наиболее интенсивный набор сигналов соответствует полимерным цепям, содержащим

фрагмент инициатора (CumCl) в головной группе и двойную связь в конце цепи ( $M_n = 2660,53$  г/моль,  $n = 17$ ). Олефиновая концевая группа, вероятно, образуется из-за дегидрохлорирования полианетола с концевыми хлоридными группами ввиду их низкой стабильности. В составе полимера также присутствуют цепи с концевыми этоксильной (+46 m/z) и гидроксильной (+18 m/z) группами, которые появляются в ходе дезактивации полимеризации добавлением этилового спирта, содержащего примеси воды (рисунок 13 (б)) [3].

На основании анализа всех экспериментальных данных был предложен механизм катионной полимеризации *транс*-анетола на иницирующей системе CumCl/SnCl<sub>4</sub>/2,6-лутидин в среде толуола (рисунок 14). Согласно полученным представлениям, основными факторами, обеспечивающими протекание контролируемой полимеризации природного мономера, являются реализация механизма обратимого обрыва цепи в ходе стадии роста и стабилизация активных центров за счёт взаимодействия макрокатионов с молекулами растворителя. Образование высокомолекулярной фракции в полимеризации *транс*-анетола происходит вследствие побочной реакции передачи цепи на мономер путём его алкилирования (рисунок 14). Результатом такой реакции является формирование в реакционной среде макромономера (ММ на рисунке 14), который способен сополимеризоваться с *транс*-анетолом с образованием разветвлённого полимера [3].

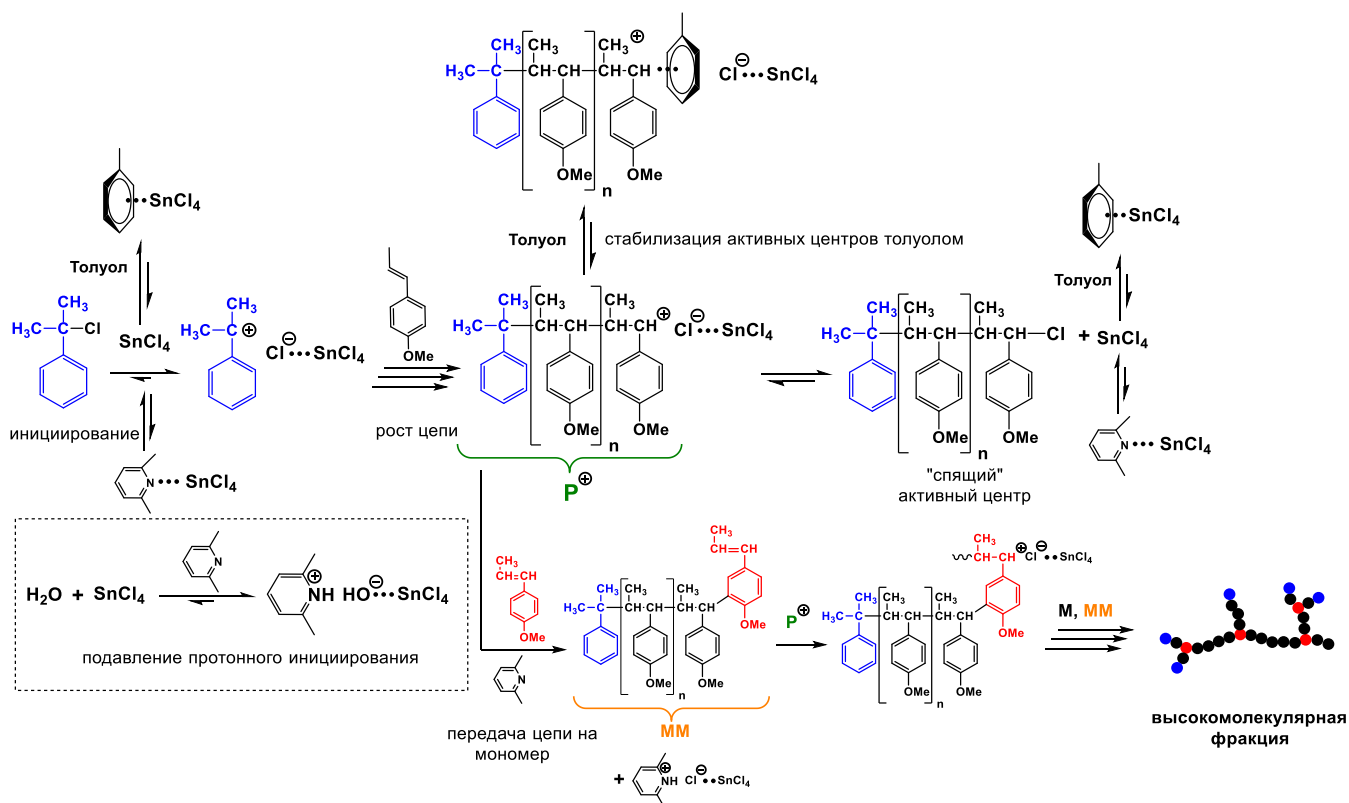


Рисунок 13. Механизм «квазиживой» катионной полимеризации *транс*-анетола в присутствии SnCl<sub>4</sub>

Также было показано, что синтезированные методом катионной полимеризации полианетола характеризуются высокими температурами термической деструкции ( $T_{д5} = 384-386^\circ\text{C}$ ) и температурами стеклования ( $T_c = 218-260^\circ\text{C}$ ), значения которых значительно выше

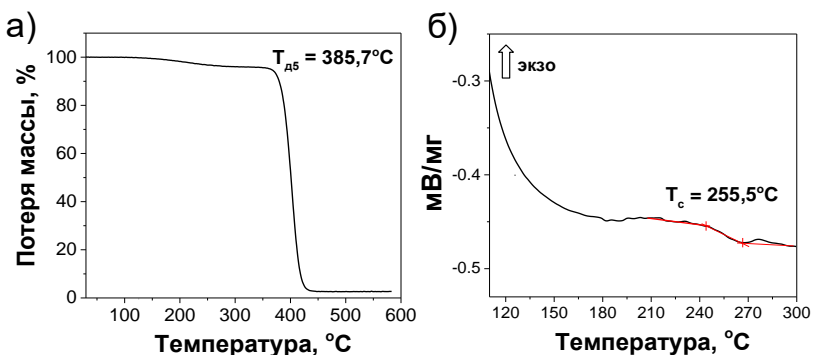


Рисунок 14. Термограммы ТГА (а) и ДСК (б) полианетола ( $M_n = 23700$  г/моль,  $D = 1,52$ ,  $\omega = 16\%$ )

соответствующих температурных характеристик промышленных полистирола ( $T_{д5} = 362^\circ\text{C}$ ,  $T_c = 105^\circ\text{C}$ ) и полиметилметакрилата ( $T_{д5} = 318^\circ\text{C}$ ,  $T_c = 109^\circ\text{C}$ ). С использованием метода атомно-силовой микроскопии было установлено, что пленки полианетола характеризуются высокой механической прочностью ( $E = 3,1 \pm 3,2$  ГПа), которая сравнима с прочностью промышленных пластиков (полистирол, полиметилметакрилат) [3].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации:

1. Установлено, что каталитическая система на основе хлорида иттербия (III) и разветвлённого додецилбензолсульфоната натрия является эффективной для проведения катионной полимеризации природного  $\beta$ -мирцена и позволяет синтезировать в водной эмульсии при  $40^\circ\text{C}$  полимирцены, характеризующиеся высокой молекулярной массой ( $M_n = 50000-175000$  г/моль), относительно низким показателем полидисперсности ( $D \sim 2,3$ ) и низкой температурой стеклования ( $T_c = -63^\circ\text{C}$ ). Впервые подробно исследована микроструктура полимирцена, полученного по катионному механизму, и показано, что синтезированный полимер преимущественно состоит из мономерных звеньев в 1,4-конфигурации (1,4-*цис*- (43-45%) и 1,4-*транс*- (49-50%)), которые образуют в полимерных цепях как регулярные последовательности «голова-к-хвосту» (62-72%), так и структуры с инверсным присоединением звеньев «голова-к-голове» (5-10%) и «хвост-к-хвосту» (23-28%). Предложена методика рециклинга соли иттербия, благодаря которой компонент каталитической системы сохраняет высокую каталитическую активность в катионной эмульсионной полимеризации  $\beta$ -мирцена даже после 7 циклов повторного использования [1, 5, 7, 9].

2. Показано, что  $\beta$ -мирцен эффективно сополимеризуется со стиролом в присутствии каталитической системы на основе хлорида иттербия (III) и додецилбензолсульфоната натрия в водной эмульсии при  $40^\circ\text{C}$  с образованием случайных сополимеров с высокой молекулярной массой

( $M_n = 70000-150000$  г/моль). Установлено, что синтезированные поли(мирцен-*co*-стиролы) характеризуются одной температурой стеклования, значения которой изменяются в широком диапазоне от  $-44^\circ\text{C}$  до  $+15^\circ\text{C}$  в зависимости от состава сополимера и полностью соответствуют теоретически рассчитанным из уравнения Фокса [1, 6, 7, 9].

3. Найдено, что контролируемая катионная полимеризация  $\beta$ -пинена реализуется на иницирующей системе 2-хлор-2-фенилпропан (CumCl)/ $\text{Me}_2\text{AlCl}$  при  $-78^\circ\text{C}$  с образованием полимеров с контролируемой молекулярной массой ( $M_n$  до 6500 г/моль) и низкими показателями полидисперсности ( $\text{Đ} < 1,42$ ). Установлено, что при использовании более сильных чем  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  кислот Льюиса (*i*- $\text{Bu}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  и  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ) катионная полимеризация  $\beta$ -пинена протекает с высокой скоростью даже в присутствии электронодонорных соединений (2,6-лутидин,  $\text{Ph}_2\text{O}$ ,  $\text{EtOAc}$ ,  $\text{Vn}_2\text{O}$ ), что приводит к образованию полипиненов с низкими значениями молекулярной массы ( $M_n < 4000$  г/моль) и высокой полидисперсностью ( $\text{Đ} > 1,6$ ) [2].

4. Впервые синтезированы высокомолекулярные полианетола ( $M_n > 20000$  г/моль) методом катионной полимеризации природного *транс*-анетола с использованием каталитического комплекса на основе хлорида алюминия и дифенилового эфира ( $\text{AlCl}_3 \times \text{OPh}_2$ ) в качестве соинициатора в среде толуола в «мягких» температурных условиях (от  $-20^\circ\text{C}$  до  $+20^\circ\text{C}$ ). Показано, что увеличение температуры и полярности растворителя приводит к существенному снижению молекулярной массы полимера из-за увеличения скорости побочных реакций передачи/обрыва цепи. Установлено, что эффективным способом увеличения молекулярной массы полианетола является использование протонной ловушки (2,6-лутидина) в количестве ниже концентрации присутствующей в полимеризационной системе воды [4].

5. Впервые проведена «квазиживая» катионная полимеризация *транс*-анетола на иницирующих системах CumCl/ $\text{SnCl}_4$ /2,6-лутидин и DiCumCl/ $\text{SnCl}_4$ /2,6-лутидин в среде толуола при  $-60^\circ\text{C}$  и  $-50^\circ\text{C}$ , соответственно. Синтезированы полианетола с контролируемой среднечисловой молекулярной массой до 24000 г/моль и низким коэффициентом полидисперсности ( $\text{Đ} < 1,3$ ). Показано, что катионная полимеризация анетола сопровождается образованием высокомолекулярной фракции. Предложен механизм полимеризации, согласно которому образование высокомолекулярных продуктов связано с побочной реакцией передачи цепи на мономер за счёт его алкилирования с формированием макромономера, сополимеризация которого с *транс*-анетола генерирует разветвленные полимерные структуры. Установлено, что полученные методом катионной полимеризации полианетола характеризуются высокими температурами стеклования ( $T_c = 218-260^\circ\text{C}$ ) и термической деструкции ( $T_{d5} = 382-386^\circ\text{C}$ ), а также высоким модулем Юнга ( $E = 3,1 \pm 3,2$  ГПа), значения

которых сравнимы или выше соответствующих характеристик у полистирола и полиметилметакрилата, получаемых в промышленности [3, 8].

### **Рекомендации к практическому применению результатов**

Разработаны эффективные каталитические системы традиционной и контролируемой катионной полимеризации ряда мономеров природного происхождения ( $\beta$ -мирцен,  $\beta$ -пинен, *транс*-анетол), позволяющие синтезировать новые пластомеры и эластомеры из компонентов возобновляемого растительного сырья.

Методическая разработка “Катионная гомо- и сополимеризация  $\beta$ -мирцена в водной эмульсии” внедрена в лабораторном практикуме курса по выбору “Методы получения и исследования полимеров” раздел «Полимеры, получаемые по реакциям цепной полимеризации» для студентов 4-го курса химического факультета БГУ (акт внедрения).

### **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

#### **Статьи в рецензируемых научных журналах:**

1. Aqueous cationic homo- and co-polymerizations of  $\beta$ -myrcene and styrene: a green route toward terpene-based rubbery polymers / M.I. Hulnik, I.V. Vasilenko, A.V. Radchenko, F. Peruch, F. Ganachaud, S.V. Kostjuk // *Polym. Chem.* – 2018. – Vol. 9. – P. 5690–5700.
2. Катионная полимеризация  $\beta$ -пинена в присутствии алюминийорганических соединений в качестве катализаторов / М.И. Гульник, О.В. Кухаренко, С.В. Костюк // *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* – 2020. – №. 2. – С. 98–107.
3. Quasiliving cationic polymerization of anethole: accessing high-performance plastic from the biomass-derived monomer / M.I. Hulnik, O.V. Kuharenko, I.V. Vasilenko, P. Timashev, S.V. Kostjuk // *ASC Sustain. Chem. Eng.* – 2021. – Vol. 9(19). – P. 6841–6854.
4.  $\text{AlCl}_3 \times \text{OPh}_2$ -co-initiated cationic polymerization of anethole: facile access to high molecular weight polymers under mild conditions / M.I. Hulnik, O.V. Kuharenko, P. Timashev, I.V. Vasilenko, S.V. Kostjuk // *Eur. Polym. J.* – 2022. – Vol. 165. – P. 110983–110990.

#### **Тезисы докладов:**

5. Cationic polymerization of myrcene in aqueous emulsion / M.I. Gulnik, I.V. Vasilenko, S.V. Kostjuk // 12<sup>th</sup> International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists, Saint-Petersburg, 14–17 Nov. 2016. – Russia, Saint-Petersburg, 2016. – P. 47.

6. Cationic copolymerization of myrcene with styrene in aqueous emulsion / M.I. Gulnik, I.V. Vasilenko, S.V. Kostjuk // Baltic Polymer Symposium «BPS-2017», Tallinn, 20–22 Sept. 2017. – Estonia, Tallinn, 2017. – P. 103.

7. Microstructure of poly( $\beta$ -myrcene) and poly( $\beta$ -myrcene-co-styrene) synthesized via LASC-mediated emulsion cationic polymerization / M.I. Gulnik, I.V. Vasilenko, S.V. Kostjuk // 14<sup>th</sup> International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists, Saint-Petersburg, 12–14 Nov. 2018. – Russia, Saint-Petersburg, 2018. – P. 42.

8. Controlled cationic polymerization of trans-anethole / M.I. Hulnik, O.V. Kuharenko, I.V. Vasilenko, S.V. Kostjuk // Baltic Polymer Symposium «BPS-2019», Vilnius, 18–20 Sept. 2019. – Vilnius, Lithuania, 2019. – P. 78.

9. Aqueous cationic (co)polymerization: a green route toward sustainable elastomers / S.V. Kostjuk, M.I. Hulnik, I.V. Vasilenko // Baltic Polymer Symposium «BPS-2019», Vilnius, 18–20 Sept. 2019. – Vilnius, Lithuania, 2019. – P. 34.

## РЕЗЮМЕ

Гульник Максим Игоревич

**Катионная полимеризация виниловых и диеновых мономеров природного происхождения**

**Ключевые слова:** природные мономеры, катионная полимеризация,  $\beta$ -мирцен,  $\beta$ -пинен, *транс*-анетол, эмульсионная катионная (со)полимеризация, контролируемая катионная полимеризация.

**Цель работы:** разработка эффективных каталитических систем традиционной и контролируемой катионной полимеризации ряда природных соединений для синтеза полимеров на основе мономеров из возобновляемого растительного сырья.

**Методы исследования:** гель-проникающая хроматография, спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и двумерная COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ , лазерная десорбционно-ионизационная масс-спектрометрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, оптическая микроскопия, метод динамического светорассеяния, рентгенофазовый анализ.

**Полученные результаты и их новизна:** впервые проведена эмульсионная катионная гомо- и сополимеризация природного  $\beta$ -мирцена, что позволило синтезировать в «мягких» экспериментальных условиях линейные полимирцены и поли(мирцен-со-стиролы), характеризующиеся высокой молекулярной массой ( $M_n = 50000-175000$  г/моль) и низкой температурой стеклования ( $T_g = -63-15^\circ\text{C}$ ).

Разработана иницирующая система на основе  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  ( $\text{CumCl}/\text{Me}_2\text{AlCl}$ ) для проведения контролируемой катионной полимеризации  $\beta$ -пинена с образованием полимеров, характеризующихся регулируемыми значениями молекулярной массы ( $M_n$  до 6500 г/моль) и низкой полидисперсностью ( $\text{Đ} < 1,4$ ).

Впервые синтезирован гомополимер с относительно высокой молекулярной массой ( $M_n \leq 22000$  г/моль) методом катионной полимеризации природного *транс*-анетола в «мягких» температурных условиях (от  $-20^\circ\text{C}$  до  $+20^\circ\text{C}$ ). Проведена «квазиживая» катионная полимеризация *транс*-анетола на трехкомпонентной иницирующей системе  $\text{CumCl}/\text{SnCl}_4/2,6$ -лутидин, которая позволила получить полианетола с контролируемой молекулярной массой до 24000 г/моль и низким показателем полидисперсности ( $\text{Đ} = 1,2-1,5$ ).

**Рекомендации по использованию:** разработанные методы (со)полимеризации природных мономеров помогут как расширить фундаментальную базу методов получения полимеров из возобновляемого растительного сырья, так и в ближайшем будущем могут представлять интерес для промышленности как альтернатива известным способам получения синтетических полимеров из нефтепродуктов.

## РЭЗІЮМЭ

Гульнік Максім Ігаравіч

**Катыённая полімерызацыя вінілавых і дыенавых манамераў прыроднага паходжання**

**Ключавыя словы:** прыродныя манамеры, катыённая полімерызацыя,  $\beta$ -мірцен, *транс*-анетол,  $\beta$ -пінен, эмульсіённая катыённая (су)полімерызацыя, кантралюемая катыённая полімерызацыя.

**Мэта работы:** распрацоўка эфектыўных каталітычных сістэм традыцыйнай і кантралюемай катыённай полімерызацыі шэрагу прыродных злучэнняў для сінтэзу палімераў на аснове манамераў з узнаўляльнай расліннай сыравіны.

**Метады даследавання:** гель-пранікаючая храматаграфія, спектраскапія ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  і двухмерная COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ , лазерная дэсарбцыонна-іанізацыйная мас-спектраметрыя, дыферэнцыяльная сканіруючая каларыметрыя, тэрмагравіметрычны аналіз, аптычная мікраскапія, метады дынамічнага рассеявання, рэнтгенафазавы аналіз.

**Атрыманыя вынікі і іх навізна:** упершыню праведзена эмульсіённая катыённая гома- і суполімерызацыя прыроднага  $\beta$ -мірцену, што дазволіла сінтэзаваць у «мяккіх» эксперыментальных умовах лінейныя полімірцэны і полі(мірцен-су-стыролы), якія характарызуюцца высокай малекулярнай масай ( $M_n = 50000-175000$  г/моль) і нізкай тэмпературай шклавання ( $T_c = -63-15^\circ\text{C}$ ).

Разпрацавана ініцыруючая сістэма на аснове  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  ( $\text{CumCl}/\text{Me}_2\text{AlCl}$ ) для правядзення кантралюемай катыённай полімерызацыі  $\beta$ -пінену з утварэннем палімераў, якія характарызуюцца рэгулюемымі значэннямі малекулярнай масы ( $M_n$  да 6500 г/моль) і нізкай полідысперснасцю ( $\text{Đ} < 1,4$ ).

Упершыню сінтэзаваны гомапалімер с адносна высокай малекулярнай масай ( $M_n \leq 22000$  г/моль) метадам катыённай полімерызацыі прыроднага *транс*-анетолу ў «мяккіх» тэмпературных умовах (ад  $-20^\circ\text{C}$  да  $+20^\circ\text{C}$ ). Праведзена «квазіжывая» катыённая полімерызацыя *транс*-анетолу на трохкампанентнай ініцыруючай сістэме  $\text{CumCl}/\text{SnCl}_4/2,6$ -лютыдын, якая дазволіла атрымаць поліанетолы с кантралюемай малекулярнай масай да 24000 г/моль і нізкім паказальнікам полідысперснасці ( $\text{Đ} = 1,2-1,5$ ).

**Рэкамендацыі па выкарыстанні:** распрацаваныя метады (су)полімерызацыі прыродных манамераў дапамогуць як расшырыць фундаментальную базу метадаў атрымання палімераў з узнаўляльнай расліннай сыравіны, так і ў бліжэйшай будучыні могуць прадстаўляць цікавасць для прамысловасці як альтэрнатыва вядомым спосабам атрымання сінтэтычных палімераў з нафтапрадуктаў.

## SUMMARY

Hulnik Maksim Igaravich

### Cationic polymerization of bio-derived vinyl and diene monomer

**Keywords:** bio-derived monomers, cationic polymerization,  $\beta$ -myrcene,  $\beta$ -pinene, *trans*-anethole, emulsion cationic polymerization, controlled cationic polymerization.

**Aim of the work:** development of effective catalytic systems for conventional and controlled cationic polymerization of a number of naturally occurring compounds to synthesize polymers based on monomers from renewable plant biomass.

**Methods:** gel permeation chromatography,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 2D NMR spectroscopy, matrix assisted laser desorption/ionization mass spectroscopy, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, optical microscopy, dynamic light scattering, X-ray spectroscopy.

**Obtained results and their novelty:** emulsion cationic homo- and copolymerization of  $\beta$ -myrcene have been performed for the first time and have allowed to synthesize linear polymyrcenes and poly(myrcene-*co*-styrene)s with high molecular mass ( $M_n = 50000$ - $175000 \text{ g mol}^{-1}$ ) and low glass transition temperature ( $T_g = -63$ - $15^\circ\text{C}$ ) in mild experimental conditions.

Initiating system of controlled cationic polymerization of  $\beta$ -pinene based on  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  ( $\text{CumCl}/\text{Me}_2\text{AlCl}$ ) has been developed to obtain polymers with controlled molecular mass values ( $M_n$  up to  $6500 \text{ g mol}^{-1}$ ) and low polydispersity index ( $\text{Đ} < 1.4$ ).

High-molecular mass homopolymer ( $M_n \leq 22000 \text{ g mol}^{-1}$ ) has been synthesized for the first time using cationic polymerization of *trans*-anethole in mild temperature conditions (from  $-20^\circ\text{C}$  to  $+20^\circ\text{C}$ ). Quasiliving cationic polymerization of *trans*-anethole has been carried out in the presence of initiating system  $\text{CumCl}/\text{SnCl}_4/2,6$ -lutidine to synthesize polyanetholes with controlled molecular mass up to  $24000 \text{ g mol}^{-1}$  and low polydispersity index ( $\text{Đ} = 1.2$ - $1.5$ ).

**Recommendations for application:** developed methods for (co)polymerization of naturally occurring compounds will promote both to expand fundamental base of methods for polymer production from renewable bioresources and to be of interest for industry as alternative of well-known techniques for polymer production from petrochemicals in near future.

