

УДК 541.64:547.313.2

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
БУТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
СМЕШАННЫЙ ГАЛОГЕНИД ТИТАНА — ТРИАЛКИЛАЛЮМИНИЙ
НА ОБРАЗОВАНИЕ ТРИМЕРОВ БУТАДИЕНА**

Г. А. Белова, А. Н. Лапшина, Е. К. Хренникова

Разработан количественный хроматографический метод раздельного определения линейного и циклических тримеров бутадиена непосредственно в полимеризатах бутадиенового каучука. Изучено влияние условий проведения процесса полимеризации бутадиена в присутствии катализитической системы смешанный галогенид титана — триалкилалюминий на образование тримеров бутадиена. Показано, что при уменьшении мольного отношения Al:Ti от 6:1 до 2,5:1 содержание линейного тримера (n -додекатетраена-2,4,6,10) в полимеризате возрастает почти в 100 раз (от 0,006 до 0,560 вес. %). Количество циклических тримеров изменяется при этом незначительно, причем максимальный выход циклододекатриена-1,5,9 (0,005—0,008 вес. % для *транс*-, *транс*, *транс*-изомера и 0,017—0,025 вес. % для *цис*, *транс*, *транс*-изомера) наблюдается при отношении $\text{Al:Ti} = (4—4,5):1$. Выход линейного тримера (в расчете на полимер) повышается с увеличением глубины полимеризации. К концу процесса полимеризации, особенно после 80% конверсии бутадиена, скорость образования тримеров резко возрастает. Изменение общего количества катализатора в системе в 2—3 раза (при постоянном отношении Al:Ti) или концентрации мономера от 5 до 20% не оказывает существенного влияния на выход линейного тримера.

Полимеризация бутадиена (БД) в присутствии каталитических систем на основе соединений титана и алюминийалкилов сопровождается образованием различных олигомерных продуктов (димеров и тримеров), выход которых изменяется в широких пределах в зависимости от условий проведения процесса. В частности, количество олигомеров резко возрастает при повышении температуры полимеризации и уменьшении мольного соотношения между алюминийорганическим и титановым компонентами катализатора. При выделении и сушке полимера обычно удаляются практически все образовавшиеся димерные продукты и часть тримеров. Так, готовый полимер, полученный с применением каталитической системы смешанный галогенид титана — триалкилалюминий, содержит главным образом линейный тример, *n*-додекатетраен-2,4,6,10 (ДТ) и изомеры циклододекатриена-1,5,9 (ЦДТ) [1—3]. Было показано, что ДТ способен легко окисляться молекулярным кислородом. Продукты окисления линейного тримера ускоряют окислительные процессы в полимере, усиливают неприятный запах каучука и, накапливаясь на поверхности оборудования, могут приводить к образованию самовоспламеняющихся пленок. Циклические тримеры значительно более инертны к действию кислорода [1]. В связи с этим важно иметь сведения о влиянии различных факторов на образование тримеров БД в процессе получения бутадиенового каучука.

В настоящей работе определены выходы линейного и циклических тримеров при полимеризации БД в присутствии каталитической системы

смешанный галогенид титана — триалкилалюминий в зависимости от условий приготовления катализитического комплекса, количества катализатора, соотношения между компонентами катализатора, концентрации раствора мономера и глубины полимеризации.

Полимеризацию проводили в ампулах в 10%-ных растворах в бензоле при 50° и концентрации галогенида титана 0,45 ммолей на 100 г бутадиена. При изучении влияния глубины полимеризации на выход тримеров опыты проводили в трехлитровом автоклаве при 60°, концентрация галогенида титана 0,60 ммолей на 100 г БД, отношении Al:Ti=4,5:1 и следующем порядке загрузки компонентов системы: бензол, триалкилалюминий, галогенид титана, БД. На различных стадиях полимеризации для определения содержания тримеров отбирали пробы полимеризата, в которые добавляли небольшое количество этилового спирта для разложения катализатора. Для количественного определения тримеров БД был разработан хроматографический метод анализа (панхроматограф с аргоно-ионизационным детектором). Полимеризат разбавляли бензolem, приготавливая 5%-ный раствор и вводили в хроматограф микрощирем. Полимер, оставшийся после испарения из пробы растворителя и олигомеров, задерживался стеклотканью в верхней части колонки. Разделение тримеров проводили на колонке длиной 2 м, заполненной носителем ИНЗ-600, на поверхность которого нанесено 10% полиэтиленгликольадипината. Температура колонки 120°, детектора — 200°, скорость газа-носителя (аргона) 100 мл/мин, величина пробы 15 мкл. Время выхода тримеров при указанных условиях: *транс*, *транс*, *транс*-ЦДТ — 12 мин., *цик*, *транс*, *транс*-ЦДТ — 16 мин., ДТ — 21 мин. Количественный расчет содержания тримеров в полимеризатах осуществляли методом абсолютной калибровки по площадям пиков.

На рис. 1 приведены хроматограммы тримеров БД, полученные при анализе бензольных растворов полимеризатов от двух опытов. Они показывают удовлетворительное разделение циклических и линейного тримеров и возможность определения их в полимеризатах бутадиенового каучука с точностью до 0,001 вес. %. Разработанный метод разделительного определения линейного и циклических тримеров БД позволил оценить полимеризаты, получаемые при различных условиях, по количественному содержанию образовавшихся в процессе олигомеров.

Показано, что уменьшение мольного отношения Al:Ti от 6:1 до 2,5:1 повышает выход линейного тримера от 0,006 до 0,56 вес. % на полимеризат, т. е. почти в 100 раз. Особенно заметно влияние количества триалкилалюминия на выход ДТ проявляется в области низких соотношений между алюминийорганическим и титановым компонентами. Содержание в полимеризате циклических тримеров в значительно меньшей степени зависит от величины отношения Al:Ti, при этом максимальный выход ЦДТ (0,025 вес. % для *цик*, *транс*, *транс*- и 0,007 вес. % для *транс*, *транс*, *транс*-изомера) наблюдается при отношении Al:Ti=(4—4,5):1. При уменьшении, так же как и при увеличении количества алюминийорганического соединения, содержание циклических тримеров уменьшается. Во всех случаях в ЦДТ преобладает *цик*, *транс*, *транс*-изомер (рис. 2, а). Разный характер зависимости выхода линейного и циклических тримеров БД от соотношения алюминиевого и титанового компонентов катализатора позволяет предположить, что образование их происходит по различным механизмам.

Значительное влияние на содержание в полимеризате линейного и циклических тримеров имеет степень конверсии БД. Выход тримеров (в расчете на полимер) повышается с увеличением глубины полимеризации, причем скорость образования олигомеров резко возрастает к концу процесса. Повышению конверсии БД от 45 до 65 % соответствует увеличение выхода линейного тримера в 1,7 раза, в то время как при повышении конверсии БД от 85 до 95 % количество линейного тримера увеличивается больше чем в два раза (рис. 2, б).

Изменение общего количества катализатора в два-три раза при сохранении постоянного соотношения между алюминиевым и титановым компонентами не вызывает существенного изменения количества образующихся тримеров.

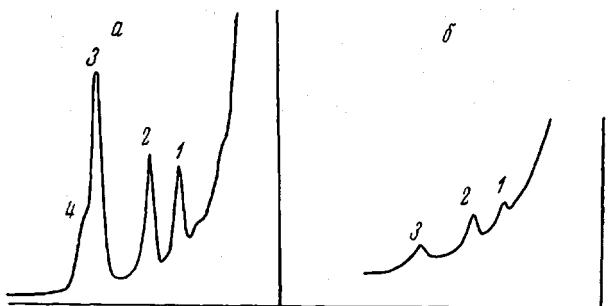


Рис. 1. Хроматограммы тримеров БД, полученные при анализе бензольного раствора полимеризата.

Отнесение пиков: 1 — транс-, транс-, транс-ЦДТ; 2 — цис-, транс-, транс-ЦДТ; 3 — ДТ; 4 — неизвестная примесь; а: 1 — 0,043; 2 — 0,075 и 3 — 0,20 вес.%; б: 1 — 0,002 и 1+2+3=0,037 вес.%

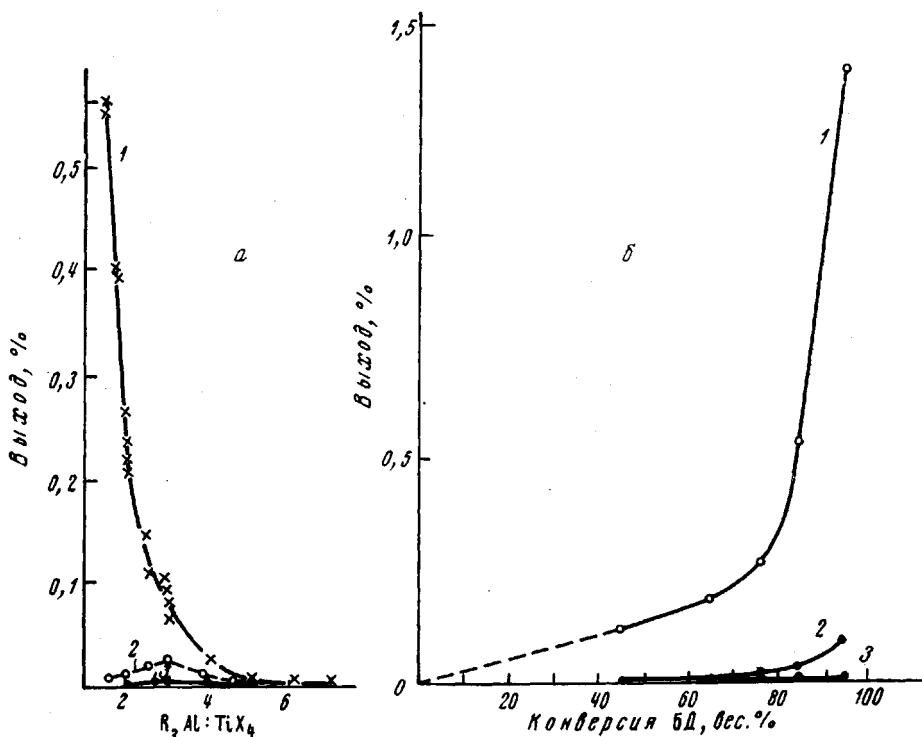


Рис. 2. Зависимость выхода тримеров БД от мольного соотношения $R_3Al : TiX_4$ (а) и от конверсии БД (б) для ДТ (1); цис-, транс-, транс-ЦДТ (2) и транс-, транс-, транс-ЦДТ (3)

Повышение концентрации БД в растворе от 5 до 20 вес. % также практически не влияет на выход линейного тримера (в расчете на полимер). Количество циклических тримеров при этом заметно возрастает (от 0,08 до 0,27 вес. %), особенно при полимеризации 20%-ных растворов БД в условиях, когда мономер добавляется после смешения компонентов катализатора.

При изучении реакций олигомеризации БД и изопрена под действием комплексных катализаторов на основе триалкилалюминия и солей железа или кобальта рядом авторов было установлено, что выход олигомеров повышается при таком порядке смешения компонентов системы, который обеспечивает взаимодействие соли металла переменной валентности и алюминийорганического соединения в присутствии мономера [4–6].

Влияние количества катализатора, концентрации мономера в растворе и условий приготовления катализитического комплекса на выход тримеров БД

Галогенид титана, ммоль/100 г БД	Al : Ti	БД в растворе вес. %	Порядок загрузки компонентов системы	Выход тримеров, вес.% к полимеризатору		
				циклические		линейный
				транс, транс, транс-	цис, транс, транс-	
0,45	5,5	10	Al + Ti + БД	0,001	0,006	0,015
0,90	5,5	10	Al + Ti + БД	0,001	0,006	0,010
0,30	4,5	10	Al + БД + Ti	0,003	0,016	0,028
0,68	4,5	10	Al + БД + Ti	0,001	0,010	0,024
0,68	3,0	5	Al + Ti + БД	0,001	0,003	0,10
0,68	3,0	20	Al + Ti + БД	0,020	0,030	0,43
0,45	5,0	10	Al + БД + Ti	0,001	0,003	0,01
0,45	5,0	20	Al + БД + Ti	0,002	0,015	0,02
0,45	4,0	10	Al + БД + Ti	0,004	0,019	0,10
0,45	4,0	10	Al + Ti + БД	0,009	0,020	0,14
0,45	5,0	10	Al + БД + Ti	0,001	0,003	0,01
0,45	5,0	10	Al + Ti + БД	0,003	0,008	0,07
0,45	5,0	20	Al + БД + Ti	0,002	0,015	0,02
0,45	5,0	20	Al + Ti + БД	0,040	0,070	0,20
0,45	4,0	10	Al + Ti (1 мин. 0°) + БД	0,012	0,025	0,07
0,45	4,0	10	Al + Ti (10 мин. 20°)	0,008	0,015	0,15
0,45	4,0	10	Al + Ti (60 мин. 20°)	0,004	0,011	0,19

В настоящей работе изучено влияние условий приготовления катализитического комплекса (в отсутствие и в присутствии мономера) на выход линейного и циклических тримеров БД в процессе полимеризации его под действием системы смешанный галогенид титана — триалкилалюминий при различных количестве катализатора, концентрации мономера в растворе и мольном отношении Al : Ti. Показано, что во всех случаях более низкое содержание тримеров в полимеризате имеет место при образовании катализитического комплекса в присутствии БД. Предварительное приготовление комплекса в отсутствие мономера приводит к увеличению выхода олигомеров. При этом выход линейного тримера повышается при увеличении продолжительности созревания катализитического комплекса до введения БД. Так, при увеличении выдержки катализатора от 1 мин. до 1 часа содержание линейного тримера в полимеризате возрастает от 0,07 до 0,19 вес. %. Количество циклических тримеров при этом уменьшается (таблица).

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
16 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кроль, Диссертация, 1972.
2. И. Ф. Сотников, Л. Д. Кудрявцев, В. А. Пожидаев, В. А. Кирчевский, С. Л. Сидоров, Сб. Промышленность синтетического каучука, ЦНИИТЭнефтехим, 1970, № 12, 9.
3. В. А. Кроль, Г. А. Парфенова, А. Н. Лапшина, Г. А. Белова, Г. В. Бурова, Р. Н. Ка-релина, Е. К. Хренникова, Ж. прикл. химии, 45, 1803, 1972.
4. M. Hidai, Y. Uchida, A. Misono, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1243, 1965.
5. T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 105, 1964.
6. A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai, W. Ohsawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2425, 1966.