

УДК 541.64:547.315.

**ИЗУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА ЦИГЛЕРА
ПРИ ГЕТЕРОГЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА
МЕТОДОМ СВЕТОРАССЕЯНИЯ**

*Пискарева Е. П., Андрианова Л. Г., Гречановский В. А.,
Эстрин А. С., Поддубный И. Я.*

Методом светорассеяния измерены размеры частиц катализатора в ходе полимеризации изопрена на катализитической системе $TiCl_4 - Al$ (*изо*- $C_4H_9)_3$ и ее модификациях. Показано, что в процессе полимеризации происходит диспергирование катализатора, которое, однако, может сопровождаться структурированием малых полимер-катализаторных частиц. Выявлено существенное влияние модификаторов на дисперсность и стабильность полимеризующейся системы.

При гетерогенной полимеризации на катализаторах типа Циглера — Натта дисперсность катализатора и другие топологические факторы оказывают существенное влияние на кинетику полимеризации и молекулярные характеристики образующихся полимеров. Имеющиеся в литературе данные подобного рода касаются полимеризации олефинов и получены преимущественно методом электронной микроскопии [1—3]. Однако в применении к полимеризующимся системам этот метод дает лишь косвенную характеристику размеров частиц катализатора, поскольку он либо регистрирует изменение общего силуэта полимер-катализаторных частиц, либо предполагает предварительную обработку объекта — удаление растворителя из полимеризата и исследование тонких срезов.

В настоящей работе исследована дисперсность комплексного катализатора полимеризации изопрена в «живых» (полимеризующихся) системах и ее изменение в процессе полимеризации. В качестве метода исследования нами применен метод измерения угловой зависимости рассеяния света растворами (сuspensionами), являющийся прямым и строгим методом определения размеров макромолекул (частиц) [4], что позволило изучать полимеризующиеся системы, не подвергая их дополнительным воздействиям. Особым преимуществом используемого метода является возможность измерения размеров катализатора, находящегося в полимер-катализаторных частицах, образуемых частицами катализатора вместе с растущими на них макромолекулами. С этой целью следует проводить измерения светорассеяния полимер-катализаторных частиц в растворителе, совпадающем по показателю преломления с полимером, так как в этих условиях «виден» только катализатор.

Исследовали катализитическую систему на основе $TiCl_4 - Al$ (*изо*- $C_4H_9)_3$ (мольное отношение 1 : 1, растворитель — толуол, условное обозначение К-2), а также две ее модификации. Одна из них приготовлена с использованием добавки — электронодонора, вводимого предварительно в раствор Al (*изо*- $C_4H_9)_3$, в мольном отношении 0,4 : 1 (система К-3). Вторая модифицированная система (К-4) включает в себя наряду с электронодонором еще одну добавку — непредельный углеводород (мольное отношение добавка : Al (*изо*- $C_4H_9)_3 = 0,5 : 1$).

Для получения информации об изменении дисперсности катализатора в процессе полимеризации применили дробную подачу мономера на сусpenзию катализатора в углеводородном растворителе. После введения очередной порции изопрена через некоторый промежуток времени из реактора отбирали пробу «живого» полимеризата в герметичные кюветы с хлорбензолом (являющимся при 27–30° изогрефрактометрическим растворителем по отношению к цис-полиизопрену) для измерений светорассеяния. Хлорбензол, очищенный по известной методике [5], подавали в кюветы под давлением аргона через стеклянный пористый фильтр.

Светорассеяние растворов (сусpenзий) измеряли на фотоэлектрическом нефелометре «Fica-50 000» в интервале углов 15–150° при длине световой волны $\lambda_0=5460 \text{ \AA}$.

Концентрация исследуемых растворов по катализатору составляла 10^{-3} – 10^{-2} г/дл . Рассеяние растворов полимеризата оставалось стабильным в течение нескольких часов. Трех-пятикратное повторение опытов для каждой системы показало полную воспроизводимость формы графиков рассеяния.

Методом светорассеяния (растворитель – гептан) также измеряли \bar{M}_w макромолекул, выделенных путем центрифугирования в течение 1 часа при $60\,000 \text{ g}$ из дезактивированных растворов полимеризата, отобранных на разных стадиях.

Интерпретацию экспериментальных данных по светорассеянию проводили на основе теории Рэлея – Дебая, устанавливающей следующую связь между радиусом динерции частицы и элементами графика рассеяния [4]:

$$(r^2)^{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{3} \lambda}{4\pi} \left(\frac{s_0}{A_0} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

где s_0 и A_0 – начальный наклон и начальная ордината графика, λ – длина световой волны в растворе. При этом предполагается, что оптические свойства частицы близки к свойствам среды. Показано, что для частиц с относительным показателем преломления $n/n_0=1,1$ (n – показатель преломления частицы, погруженной в растворитель; n_0 – показатель преломления растворителя) различие в расчете рассеяния по теории Рэлея – Дебая и теории Ми составляет лишь несколько процентов вплоть до значений $r/\lambda=2$; с уменьшением величины n/n_0 эта граница смещается в сторону еще больших размеров [6].

С целью проверки применимости соотношения (1) для исследуемых объектов был определен показатель преломления катализатора, равный 1,7, рассчитанный из отношения интенсивностей рассеяния полимеризата (на стадии, когда мономер : катализатор = 3 : 1) в хлорбензоле, измеренных при 10 и 32°, с использованием соотношения $n_e^2 - n_0^2 = 3\varphi(n_e^2 - n_0^2)n_0^2/(n_e^2 + 2n_0^2)$, где n_e – показатель преломления сусpenзии, n_0 – показатель преломления частиц, φ – их объемная доля [7]. Заметим, что вклад полимера в рассеяние может привести лишь к незначительному (из-за малости возникающего инкремента показателя преломления) завышению значения показателя преломления катализатора. Результаты исследования осадков, полученных при центрифугировании сусpenзий катализатора, показали, что частицы катализатора являются пористыми, причем объем пор составляет 50–60% от объема частицы. Расчетанный из этих данных относительный показатель преломления частицы катализатора, находящейся в хлорбензоле, оказался равным 1,07; следовательно, соотношение (1) может быть использовано для интерпретации результатов проведенных опытов.

Дисперсность частиц катализатора до введения мономера. Все три катализитические системы до введения изопрена содержат очень широкий набор частиц, вследствие чего при измерении светорассеяния сусpenзий катализатора в хлорбензоле большая часть его оседает. Изменение рассеяния света сусpenзиями во времени указывает также на продолжающуюся агрегацию частиц катализатора.

Типичный график рассеяния света частицами катализатора, находящимися во взвешенном состоянии, приведен на рис. 1, а (R – приведенная избыточная интенсивность рассеяния, θ – угол рассеяния). Заметная кривизна графика затрудняет определение значений начального наклона и ординаты, поэтому величины s_0 и A_0 находили по зависимости $R^{-\frac{1}{2}}=f\left(\sin^2 \frac{\theta}{2}\right)$, которая имеет прямолинейный начальный участок [8]

(рис. 1, б). Рассчитанные из этих величин по формуле (1) средние размеры частиц катализатора, находящихся во взвешенном состоянии, приведенные в таблице, близки для всех исследованных систем.

Диспергирование катализатора в процессе полимеризации. Поскольку частицы катализатора не являются сплошными, следовало ожидать, что

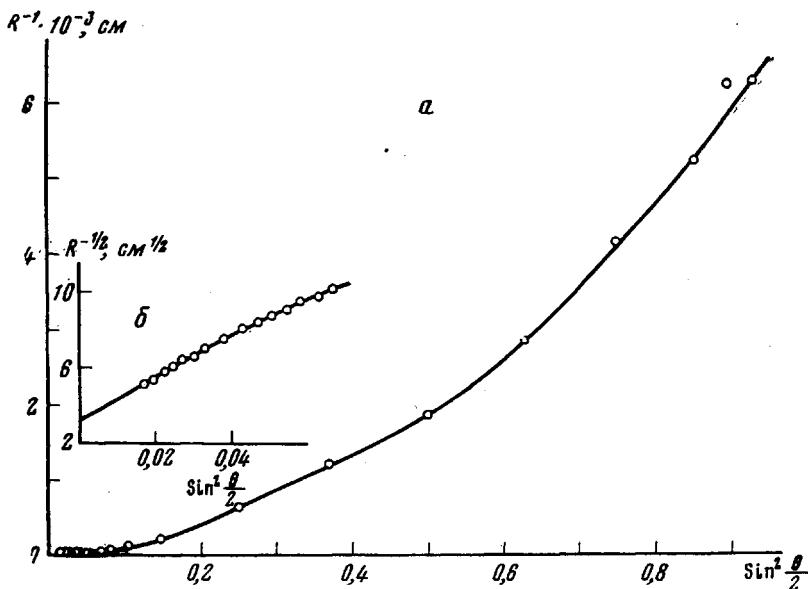


Рис. 1. График рассеяния света частицами катализатора в хлорбензоле—
(a) и зависимость $R^{-1/2}$ от $\sin^2 \theta/2$ (б)

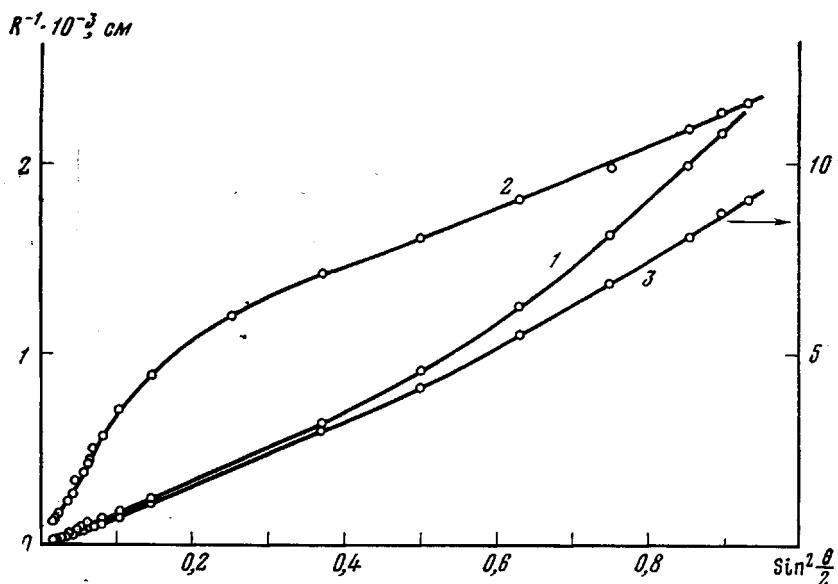


Рис. 2. График рассеяния полимеризата (система К-2) при отношениях мономер : катализатор = 3 : 1 (1), 15 : 1 (2), 60 : 1 (3)

взаимодействие растущих макромолекул и возникающие при этом силы отталкивания приведут к дроблению частиц. Действительно, как показали проведенные опыты, дробление частиц катализатора наблюдается уже в начале полимеризации. Однако ход диспергирования катализатора при этом весьма специфичен для каждой из исследованных систем. Отметим, что уменьшение размеров частиц катализатора наряду с увеличением «плавучести» полимер-катализаторных частиц за счет связанных с ними макромолекул обеспечивает стабильность растворов полимеризата.

Система К-2. Результаты измерений светорассеяния проб, отобранных при разных весовых соотношениях мономер:катализатор, представлены на рис. 2.

Характеристика дисперсности катализатора на разных стадиях полимеризации

| Весовое отношение мономер : катализатор | Размер частиц катализатора, Å | | c_M/c_0 | $M_w \cdot 10^{-6}$ |
|---|-------------------------------|---------------|-----------|---------------------|
| | большие частицы | малые частицы | | |
| Система К-2 | | | | |
| Без мономера | 4200 * | — | 0 | 0 |
| 3 : 1 | 4100 | — | 0 | 1,3 |
| 15 : 1 | 4000 | 720 | 11 | 1,6 |
| 60 : 1 | 5600 | — | 0 | 6,9 |
| Система К-3 | | | | |
| Без мономера | 3800 * | — | 0 | 0 |
| 1 : 1 | 7000 | 330 | 40 | — |
| 3 : 1 | 6800 | 730 | 8,0 | 0,50 |
| 15 : 1 | 7100 | 1900 | 1,2 | 5,2 |
| 60 : 1 | 7300 | 1500 | 1,6 | — |
| Система К-4 | | | | |
| Без мономера | 4800 * | — | 0 | 0 |
| 1 : 1 | 6800 | — | 0 | — |
| 3 : 1 | 5100 | 720 | 5,6 | 0,62 |
| 15 : 1 | 5400 | 830 | 5,0 | 2,6 |
| 60 : 1 | 4400 | 790 | 5,9 | 12 |

* Размер частиц, находящихся во взвешенном состоянии.

Уже на ранней стадии полимеризации (мономер:катализатор=3:1) средние размеры катализатора, находящегося в полимер-катализаторных частицах, рассчитанные из графика $R^{-\frac{1}{2}}=f\left(\sin^2 \frac{\theta}{2}\right)$ становятся равными

4100 Å, в то время как до введения мономера катализатор содержал и частицы, видимые невооруженным глазом.

Особенно интенсивно происходит дробление частиц катализатора К-2 на следующей стадии полимеризации (мономер:катализатор 15:1). Здесь график рассеяния (рис. 2, кривая 2) приобретает S-образную форму и четко делится на два участка — начальный, соответствующий рассеянию больших частиц катализатора, и участок ($\theta > 60^\circ$), отвечающий рассеянию малых частиц.

Размеры больших частиц катализатора рассчитывали по формуле (1) с использованием величин A_0^6 и s_0^6 , определенных по зависимости

$R_m^{-\frac{1}{2}}=f\left(\sin^2 \frac{\theta}{2}\right)$, а размеры малых частиц — из величин A_0^m и s_0^m , найден-

ных путем экстраполяции второго участка графика рассеяния к нулевому углу. Полученные значения размеров приведены в таблице. Следует отметить, что малые частицы катализатора оказались более полидисперсными, чем большие, о чем свидетельствует меньший подъем графика обратного фактора рассеяния малых частиц $P(\theta)^{-1} = \frac{R(\theta)^{-1}}{A} = f\left(16\pi^2 \frac{\bar{r}^2}{\lambda^2} \sin^2 \frac{\theta}{2}\right)$,

приведенного на рис. 3, при этом имеется в виду, что структура больших частиц не может быть плотнее структуры малых частиц, на которые они дробятся [4, 8].

Представлялось интересным оценить величину отношения концентраций больших и малых частиц катализатора в полимеризующейся системе,

что может быть сделано следующим образом:

$$\frac{c_m}{c_0} = \frac{A_0^6}{A_0^m} \frac{M_w^6}{M_w^m} \simeq \frac{A_0^6}{A_0^m} \left(\frac{\bar{r}_0^2}{\bar{r}_m^2} \right)^{1/2} \quad (2)$$

Поскольку размеры, рассчитываемые по формуле (1), имеют усреднение, близкое к z-усреднению, то при переходе от M_w к \bar{r}^2 в соотношение (2) вносится некоторая неопределенность. Если же учесть, что малые частицы являются более полидисперсными, то очевидно, что их доля, рассчитанная по соотношению (2)

и приведенная в таблице, будет заниженной по сравнению с ее истинной величиной.

Эффективное дробление катализатора K-2 на частицы малых размеров сопровождается увеличением поверхности катализатора, образованием новых активных центров и соответственно ростом новых цепей, с чем, вероятно, связано сравнительно небольшое увеличение молекулярной массы полимерных цепей на этой стадии (таблица).

Таким образом, согласно приведенным данным, при отношении мономер:катализатор = 15:1 распределение частиц катализатора K-2 по размерам становится бимодальным, причем малые частицы составляют большую долю. Как показано для системы $TiCl_4-AlR_3$, частицы катализатора представляют собой агрегаты более мелких, «первичных» частиц с размерами 100–1000 Å [1]. Наблюдаемые нами малые частицы и являются, по-видимому, этими «первичными» частицами.

Однако при введении следующей порции мономера (60:1) график рассеяния полимеризата сглаживается (рис. 2, кривая 3), присутствие малых частиц больше не обнаруживается на нем, т. е. распределение снова является унимодальным.

Изменение распределения частиц катализатора по размерам может иметь следующее объяснение. Интенсивное дробление частиц катализатора с образованием новых поверхностей имеет место в то время, когда полимерные цепи обладают достаточно большой молекулярной массой ($\sim 1,6 \cdot 10^5$) и продолжают расти при введении следующей порции мономера. При этих условиях длинные цепи, растущие на данной частице, попадая на открытые поверхности соседних частиц, могут приводить в результате спшивания макромолекул к образованию структур из малых полимер-катализаторных частиц [9].

К а т а л и т и чес к а я с и с т е м а K-3. Совершенно иная картина изменения размеров частиц катализатора при полимеризации наблюдается для системы K-3: катализатор дробится на частицы малых размеров уже в самом начале процесса полимеризации (мономер:катализатор = 1:1), причем малые частицы составляют большую часть катализатора (рис. 4, а и таблица). Следовательно, введение электронодонора в катализитическую систему способствует раннему дроблению частиц катализатора.

Интересно отметить, что влияние электронодонора на механические свойства твердой компоненты катализатора, которая становится более хрупкой и легче дробится, обнаружено при исследовании катализитической

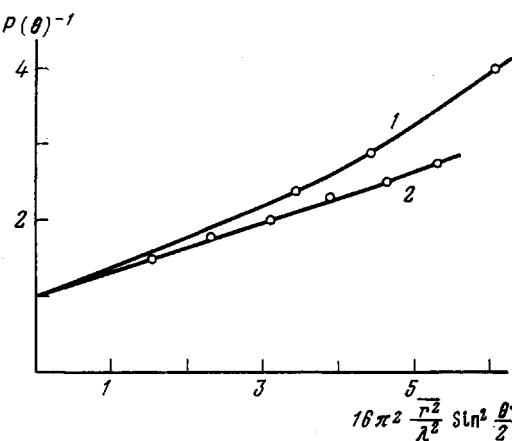


Рис. 3. График обратного фактора рассеяния для больших (1) и малых частиц (2)

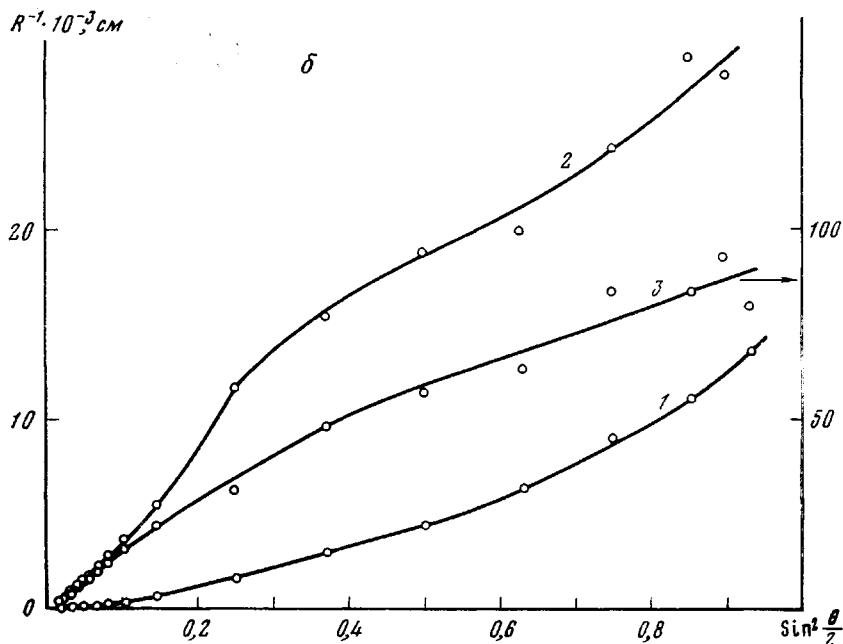
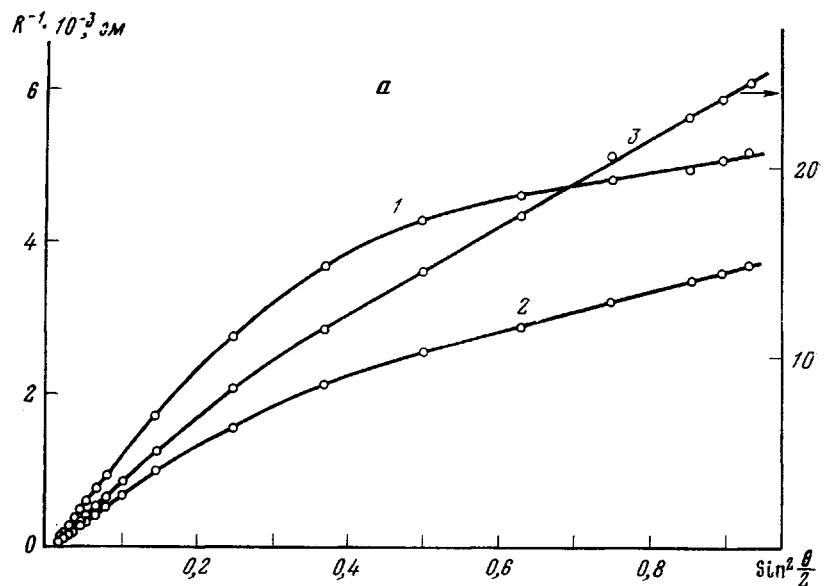


Рис. 4. График рассеяния полимеризата при отношениях мономер : катализатор = 1 : 1 (1), 3 : 1 (2), 60 : 1 (3); а – система К-3, б – К-4

системы $TiCl_4 - Al(iso-C_4H_9)_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ (1:1) [10]. То обстоятельство, что катализитическая система К-3 уже в начале процесса полимеризации является мелкодисперсной, в то время как катализатор К-2 при соотношении мономер:катализатор = 3:1 еще состоит из частиц больших размеров и, следовательно, имеет меньшую поверхность меньшее число активных центров и является, по-видимому, причиной значительной разницы в величинах \bar{M}_w макромолекул, образовавшихся в этих системах на данной стадии (таблица).

В дальнейшем ходе полимеризации изопрена на катализитической системе К-3, как видно из данных таблицы, средние размеры малых частиц воз-

растают, а доля их при этом убывает, т. е. имеет место заметное структурирование малых полимер-катализаторных частиц. Однако в отличие от системы К-2 распределение частиц по размерам все еще остается бимодальным.

Каталитическая система К-4. Из данных, приведенных на рис. 4, б и в таблице, следует, что дробление катализатора К-4 на частицы малых размеров происходит несколько позже, чем для системы К-3 (только после введения мономера в отношении к катализатору 3 : 1). На более ранней стадии полимеризации растущие молекулы, видимо, еще слишком малы для того, чтобы их взаимодействие приводило к эффективному дроблению катализатора. Действительно, согласно данным седиментационного анализа, в случае системы К-4 доля длинных полимерных цепей на ранней стадии полимеризации (мономер:катализатор=1:1) значительно меньше, чем при полимеризации изопрена на системе К-3 на той же ста-

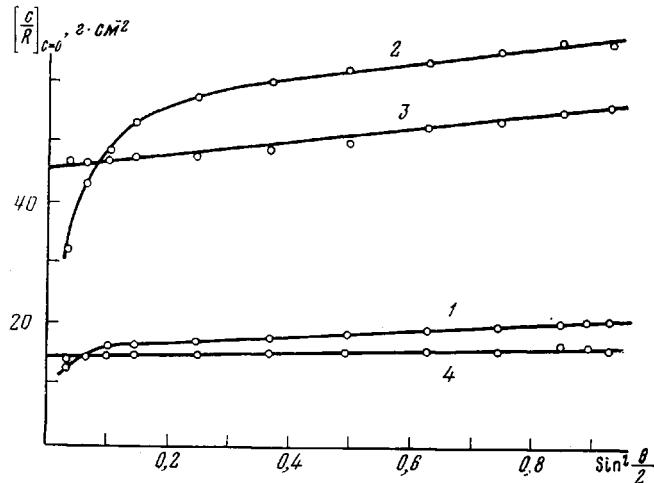


Рис. 5. Зависимость $\left[\frac{c}{R} \right]_{c=0}$ от $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ для макромолекул полизопрена, образовавшихся на каталитических системах К-2 (1), К-3 (2), К-4 (3) и К-2 + непредельное соединение (4)

дии, т. е. вводимое в систему К-4 непредельное соединение оказывает регулирующее действие. Дисперсность катализатора, достигнутая на стадии мономер:катализатор=3:1, как видно из таблицы, сохраняется на всем дальнейшем протяжении процесса полимеризации — размер малых частиц, а также их доля практически не меняются.

Таким образом, в отличие от каталитических систем К-3 и К-2 для системы К-4 характерна стабильность дисперсии катализатора в процессе полимеризации.

Как отмечалось выше, непредельное соединение, используемое в системе К-4, оказывает регулирующее действие на молекулярную массу цепей, и поэтому дробление катализатора происходит в условиях, когда растущие цепи имеют, в основном, небольшую длину. Частицы катализатора при этом оказываются экранированными друг от друга «ежиком» из растущих цепей, что должно препятствовать в дальнейшем структурированию малых полимер-катализаторных частиц. Кроме того, вводимое непредельное соединение может, по-видимому, стабилизировать дисперсность катализатора, непосредственно подавляя процессы спшивания. К этому предположению нас приводят следующие экспериментальные данные. На рис. 5 представлены результаты измерений светорассеяния растворов мак-

ромолекул, выделенных на стадии мономер:катализатор=3:1 путем центрифугирования дезактивированных растворов полимеризата; осадок при этом практически нацело состоит из остатков катализатора. Видно, что для системы К-4 график рассеяния макромолекул является прямолинейным во всем интервале углов. Напротив, в случае системы К-2, и особенно системы К-3, они круто спадают при уменьшении угла рассеяния ($\theta \leq 60^\circ$). Подобная форма графиков рассеяния указывает на присутствие в растворе небольшого количества макромолекул с молекулярной массой, значительно большей, чем молекулярная масса остальных молекул [11]. Очевидно, это сплитые структуры.

Интересно, что при подаче этого же непредельного соединения на готовый катализатор К-2 и проведении полимеризации изопрена до стадии мономер:катализатор=3:1 график рассеяния образовавшихся макромолекул становится практически прямолинейным во всем интервале углов (рис. 5).

Приведенные данные позволяют заключить, что введение непредельного соединения в катализическую систему снижает вероятность образования шпивок, стабилизируя тем самым дисперсность полимеризата.

Таким образом, применение метода светорассеяния позволило детально исследовать диспергирование катализатора при полимеризации изопрена на катализической системе $TiCl_4-Al(iso-C_4H_9)_3$, и ее модификациях и выявить существенное влияние используемых модификаторов на дисперсность и стабильность полимеризующейся системы. Полученные результаты, безусловно, свидетельствуют о широких возможностях метода светорассеяния при изучении гетерогенных полимеризующихся систем.

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

Поступила в редакцию
13 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. C. W. Hock, J. Polymer Sci., 4, A-1, 3055, 1966.
2. V. W. Buls, T. L. Higgins, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1037, 1970.
3. R. T. Baker, P. S. Harris, Polym. Letters, 11, 45, 1973.
4. Б. Е. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973.
5. M. Gippin, J. Appl. Polymer Sci., 14, 1807, 1970.
6. M. Kerker, Electromagnetic Scattering, N. Y., 1963.
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Либшиц, Электродинамика сплошных сред, Гостехиздат, 1957, стр. 69.
8. W. Burhard, Macromolecules, 10, 919, 1977.
9. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., Б16, 875, 1974.
10. J. Peyroche, R. Laputte, A. Guyot, Makromolek. Chem., 136, 11, 1970.
11. H. Lange, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 240, 747, 1970.

STUDY OF BY THE LIGHT SCATTERING THE DISPERSITY OF ZIEGLER CATALYST FOR THE HETEROGENEOUS POLYMERIZATION OF ISOPRENE

Piskareva E. P., Andrianova L. G., Gretchanovskii V. A., Estrin A. S.,
Poddubnyj I. Ya.

Summary

Dimensions of the particles of the catalyst during the polymerization of isoprene with the system $TiCl_4/Al(iso-C_4H_9)_3$ and its modifications have been measured by the light scattering method. It is shown that the dispersion of the catalyst during the polymerization takes place. This process can be accompanied by the structurization of the small polymer-catalyst particles. The essential influence of modicators on the dispersity and stability of polymerizing system is revealed.