

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 1

УДК 541(127+64):547.313.2

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА НА НЕКОТОРЫХ ТИТАНОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Монаков Ю. Б., Марина Н. Г., Савельева И. Г.,
Рафиков С. Р.

Методом дозированного ввода ингибитора и кинетическим методом определены константы скорости реакции роста при полимеризации бутадиена на системе TiI_2Cl_2 — триизобутилалюминий ($k_p = 7,7 \cdot 10^3$ л/моль·мин) и $Ti(OR)_4$ — триизобутилалюминий ($R = C_4H_9$ и C_9H_{19}). В последнем случае величина k_p не зависит от длины радикала R и составляет 30 л/моль·мин. При использовании дихлордиодититана каталитически активны не более 2% от всех атомов титана, тогда как в каталитических системах на основе тетраалкоксититанатов эта величина не достигает и 1%.

Основными факторами, определяющими стереоспецифичность и активность действия катализаторов типа Циглера — Натта, являются прежде всего природа и лигандное окружение переходного металла, а также условия формирования каталитического комплекса. Известно, что при полимеризации бутадиена каталитические системы на основе галогенидов титана проявляют высокую *цис*-регулирующую способность, тогда как использование, например, алкоголятов титана в сочетании с алюминийорганическими соединениями приводит к получению преимущественно 1,2-полибутадиена. Таким образом, здесь мы имеем два крайних случая, которые и позволяют рассматривать указанные системы как удобный объект для исследования некоторых факторов, определяющих стереоспецифичность действия активных центров при полимеризации диенов. Прежде всего ставилась задача сопоставить каталитические системы на основе TiI_2Cl_2 и $Ti(OR)_4$, где $R = C_4H_9$ и C_9H_{19} по константам скорости реакции роста цепи.

Полимеризацию бутадиена проводили при 25° в условиях, исключающих попадание воздуха и влаги в систему. Растворитель толуол. Дихлордиодиттан готовили по методу [1]. Тетраалкоксититанаты получали по реакции: $TiCl_4 + 4ROH + 4NH_3 \rightarrow Ti(OR)_4 + 4NH_4Cl$ [2]. Содержание трехвалентного титана в каталитических системах на основе $Ti(OR)_4$ определяли полярографически по методике [3]. В качестве алюмоорганического соединения во всех случаях использовался триизобутилалюминий (ТИБА). Кинетические параметры полимеризации определяли дилатометрическим методом. Средневязкостную молекулярную массу образцов полибутадиена, полученных в присутствии $Ti(OR)_4$, оценивали по уравнению $[\eta] = 9,01 \cdot 10^{-4} M^{0,81}$ [4]. Измерения $[\eta]$ проводили в толуоле при 25°. В качестве ингибиторов полимеризации применяли трифенилfosфин (ТФФ) и циклопентадиен (ЦПД), последний получали непосредственно перед использованием при термическом разложении дациклоцен-тадиена.

При проведении полимеризации бутадиена на каталитической системе TiI_2Cl_2 — ТИБА число активных центров оценивали с помощью метода дозированного ввода нерадиоактивного ингибитора аналогично [5]. Выбор ЦПД и ТФФ для этой цели основывался на результатах работы [6], подтверждающих ингибирующее действие указанных соединений в случае систем на основе тетрахлорида титана. При получении каталитического комплекса условия варьировали следующим образом.

1. Комплекс формировали отдельно при сливании толуольных растворов TiI_2Cl_2 и ТИБА, а затем вводили в толуольный раствор бутадиена, содержащий тот или иной ингибитор.

2. Комплекс формировали *in situ*, когда в толуольный раствор бутадиена с ингибитором последовательно дозировали ТИБА и TiI_2Cl_2 .

Как пример на рис. 1 представлены зависимости начальных скоростей полимеризации от концентрации введенных ингибиторов при разных способах получения катализитического комплекса. В целом во всех случаях наблюдается одинаковый характер изменения скорости полимеризации. Экстраполяция полученных линейных зависимостей к нулевой скорости

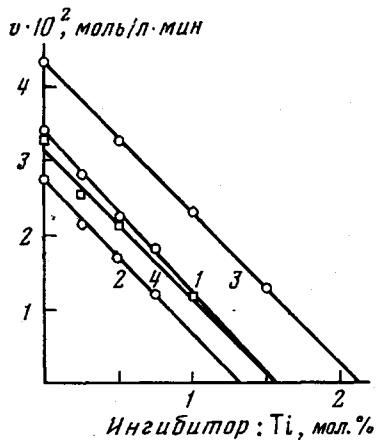


Рис. 1

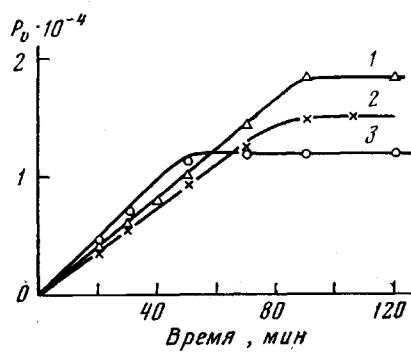


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации бутадиена на катализитической системе TiI_2Cl_2 – ТИБА от мольного соотношения ингибитор : Ti:

1 — $c_m = 0,97$, $c_{Ti} = 0,26 \cdot 10^{-3}$ моль/л, Al : Ti = 8, ингибитор ЦПД, комплекс формировался отдельно; 2 — условия идентичные, комплекс формировался *in situ*; 3 — $c_m = 0,97$, $c_{Ti} = 0,29 \cdot 10^{-3}$ моль/л, Al : Ti = 7, ингибитор ТФФ, комплекс формировался отдельно; 4 — $c_m = 0,90$, $c_i = 0,29 \cdot 10^{-3}$ моль/л, Al : Ti = 7, ингибитор ТФФ, комплекс формировался *in situ*

Рис. 2. Зависимость средневязкостной степени полимеризации от времени при полимеризации бутадиена на катализитических системах $Ti(OR)_4$ – ТИБА:

1 — $c_m = 1,72$, $c_{Ti} = 9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, Al : Ti = 8, R = C_6H_5 ; 2 — $c_m = 1,56$, $c_{Ti} = 15 \cdot 10^{-3}$ моль/л, Al : Ti = 10, R = C_6H_5 ; 3 — $c_m = 1,97$, $c_{Ti} = 45 \cdot 10^{-3}$ моль/л, Al : Ti = 8, R = C_6H_5

полимеризации позволяет оценить то количество ингибитора, которое соответствует наличию (концентрации) всех потенциальных активных центров [5]. Мы не располагали прямыми данными, которые бы позволяли судить о количественной стороне взаимодействия между использованными ингибиторами и активным центром данной катализитической системы, и при расчетах полагали, что на один моль титановых активных центров расходуется один моль ингибитора. Основанием для этого предположения служили результаты работы [6], в которой при использовании ЦПД и ТФФ (одна молекула ингибитора на один активный центр), а также кинетического метода были получены практически совпадающие между собой значения константы скорости реакции роста k_p при полимеризации изопрена на тетрахлориде титана.

Учитывая, что скорость полимеризации v бутадиена на данной катализитической системе имеет первый порядок по мономеру и катализатору [7, 8], можно рассчитать k_p по уравнению $v = k_p c_m c_a$ (c_m — концентрация мономера, c_a — активных центров).

В табл. 1 представлены результаты определения числа активных центров и константы скорости реакции роста при варьировании условий полимеризации бутадиена на TiI_2Cl_2 – ТИБА. Как оказалось, катализитически активными являются лишь 1–2% от всех атомов титана. При этом кон-

станта скорости реакции роста не зависит ни от способа формирования катализитического комплекса, ни от соотношения Al : Ti в системе, ни от химической природы использованного ингибитора. Во всех указанных случаях k_p остается практически неизменной и составляет $(7,7 \pm 0,5) \cdot 10^3$ л/моль·мин. Таким образом, изменение активности катализитической системы в зависимости от способа ее формирования связано лишь с изменением концентрации активных центров, а реакционная способность единичного активного центра при этом остается неизменной. Микроструктура цепи полибутадиена также не зависит от способа формирования катализитического комплекса и составляет 92% 1,4-цис, 3% 1,4-транс- и 5% 1,2-звеньев.

Таблица 1

Количество активных центров и константа скорости реакции роста при полимеризации бутадиена на катализитической системе TiI_2Cl_2 – ТИБА

Ингибитор	Условия полимеризации			$v \cdot 10^2$, моль/л·мин	$(c_a/c_{Ti}) \cdot 10^2$, %	$k_p \cdot 10^{-3}$, л/моль·мин
	c_M	$c_{Ti} \cdot 10^3$	Al : Ti			
	мол/л					
ЦПД	1,37 0,97	0,26 0,26	7 8	5,3 3,4	2,0 1,6	7,4 8,4
ЦПД <i>in situ</i>	1,57 1,20 1,27 0,97	0,26 0,51 0,34 0,26	7 7 8 8	4,0 7,4 4,6 2,7	1,3 1,5 1,3 1,3	7,5 8,1 8,2 8,2
ТФФ <i>in situ</i>	0,97 0,90	0,29 0,29	7 7	4,3 3,1	2,1 1,6	7,3 7,4

Наблюдается совпадение величин k_p при обрыве разнотипными ингибиторами, что обычно считается основным критерием достоверности полученных данных о числе активных центров и константе скорости реакции роста. Очень высокая реакционная способность активных центров не позволила применить для оценки k_p в данном случае кинетический метод [9, 10], основанный на определении зависимости степени полимеризации \bar{P} от времени τ ($d\bar{P} = k_p \cdot c_M \cdot d\tau$). При средневязкостной степени полимеризации \bar{P}_v , полученных образцов порядка $(6-7) \cdot 10^3$ время формирования одной такой цепи составляет ~ 1 мин. Поэтому практически не удается получить экспериментальные точки на участке кинетической кривой, не осложненном реакциями передачи и обрыва цепи. Аналогично [11] наблюдается независимость молекулярной массы полибутадиена от конверсии в пределах до 50%, что не подтверждает ранее высказанное мнение [7] о полимеризации бутадиена на данной катализитической системе по механизму «живых» цепей.

Катализитические системы $Ti(OR)_4$ – ТИБА значительно отличаются от систем на основе галогенидов титана, также и в том отношении, что ЦПД и ТФФ, как оказалось, не проявляют истинно ингибирующего действия по отношению к их активным центрам: в присутствии этих соединений скорость полимеризации меняется очень слабо. Однако в данном случае для целей оценки k_p можно использовать кинетический метод, поскольку в ходе полимеризации молекулярная масса образцов полибутадиена возрастает практически линейно в течение 80–100 мин, а реакции обрыва цепи не играют существенной роли. Полимеризация по механизму «живых» цепей свидетельствует о значительно более высокой стабильности активных центров в данном случае по сравнению с катализитической системой на основе TiI_2Cl_2 .

На рис. 2 показано изменение \bar{P}_v во времени при полимеризации бутадиена с помощью катализитических систем на основе $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_4$ и $Ti(O\text{C}_9\text{H}_{19})_4$, при этом катализитический комплекс формировался *in situ*. Угловые коэффициенты этих зависимостей позволяют оценить средневязкостную константу скорости роста k_p' ($k_p = k_p' / \gamma$, где γ — коэффициент полидисперсности). При расчетах принимали $\gamma = 4$ [12] и учитывали, что реакция полимеризации бутадиена на алкохититанатах подчиняется первому порядку по мономеру и катализатору [8, 13]. Данные, характеризующие условия полимеризации, и результаты оценки k_p и числа активных центров представлены в табл. 2, из которой видно, что лишь менее 1 % от общего количества исходного титана реализуется в виде катализически активных образований, причем доля активных центров как в общем, так и в трехвалентном титане существенно уменьшается с ростом длины алкохильного радикала в исходном соединении титана $Ti(\text{OR})_4$.

Таблица 2

Значения констант скорости реакции роста и концентрации активных центров при полимеризации бутадиена на системах $Ti(\text{OR})_4$ — ТИБА

Катализатор	Концентрация, моль/л			$v \cdot 10^3$, моль/л·мин	k_p' , л/моль·мин	$c_a \cdot 10^2$, моль/л	$\frac{c_a}{c_{Ti(\text{общ})} \cdot 10^2}$, %	$\frac{c_a}{c_{Ti(\text{III})} \cdot 10^2}$, %
	c_M	$c_{Ti(\text{общ})} \cdot 10^3$	$c_{Ti(\text{III})} \cdot 10^4$					
$Ti(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ $Al : Ti = 8$	1,72	9	7,2	4,2	30	0,80	0,89	11,1
$Ti(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ $Al : Ti = 10$	1,56	15	7,5	3,6	29	0,79	0,53	10,5
$Ti(\text{OC}_9\text{H}_{19})_4$ $Al : Ti = 8$	1,97	45	27,0	5,0	31	0,82	0,18	3,0

Приложение. Полибутадиен содержит 73% 1,2-звеньев, 25% 1,4-*цис*- и 2% 1,4-*транс*-звеньев (на $Ti(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) и 73% 1,2-звеньев, 24% 1,4-*цис*- и 3% 1,4-*транс*-звеньев (на $Ti(\text{OC}_9\text{H}_{19})_4$).

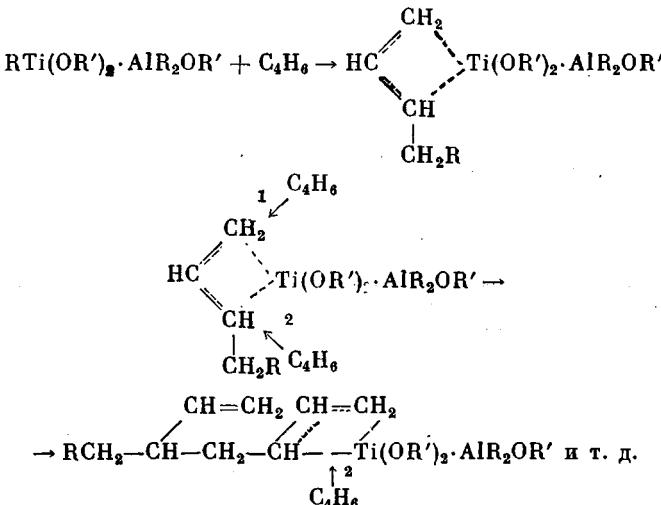
Константа скорости реакции роста (как и микроструктура цепи [14]) не зависит от длины этого радикала. Таким образом, падение активности катализитических систем на основе $Ti(\text{OR})_4$ с длиной R обусловлено уменьшением (при прочих равных условиях) числа активных центров. Полученное нами значение k_p на тетрабутооксититане удовлетворительно согласуется с величиной $k_p = 0,7$ л/моль·с, оцененной с помощью кинетического метода на этой же катализитической системе авторами [13], которые показали, что величина γ сохраняется на одном уровне до конверсии порядка 50%.

Хотя обе изученные группы титансодержащих катализитических систем и относятся к типу гомогенных, результаты свидетельствуют о том, что степень превращения исходного титана в катализически активные образования весьма низка и находится на том же уровне, что и в случае использования коллоидно-дисперсной катализитической системы на основе тетраиода титана [15].

Сопоставление изученных катализитических систем по реакционной способности их активных центров (k_p) показывает, что для систем $Ti(\text{OR})_4$ — ТИБА характерна значительно большая продолжительность «жизни» концевого звена, в результате чего каждый акт роста цепи происходит примерно в 300 раз медленнее, чем на *цис*-регулирующем активном центре (TiI_2Cl_2 — ТИБА). Касаясь вероятных причин такого резкого изменения k_p и типа стереорегулирования на одном и том же переходном металле, необходимо, по-видимому, прежде всего отметить следующее. Высокая скорость роста цепи, состоящей в основном из 1,4-*цис*-звеньев, свидетель-

ствует о том, что процесс полимеризации бутадиена на TiI_2Cl_2 — ТИБА протекает (в соответствии с концепцией анти-*син*-изомеризации [16, 17]) преимущественно на π -алкенильном активном центре с антиконфигурацией, низкое содержание в цепи 1,4-транс-звеньев позволяет говорить о слабой способности активного центра к подобной изомеризации.

Наличие электронодонорной RO-группировки у атома титана в случае систем $Ti(OR)_4$ — ТИБА приводит к тому, что перестройка первично закрепленного концевого звена с антиконфигурацией в π -алкенильный комплекс с *син*-конфигурацией, вероятно, не происходит. Об этом свидетельствует практически полное отсутствие в полибутадиене звеньев с 1,4-транс-структурой. Однако электронная плотность у атома титана такова, что вхождение бутадиена в полимерную цепь, судя по ее микроструктуре, более предпочтительно со стороны заместителя у атома углерода π -алкенильной группы (направление 2), в результате чего образуется полибутадиен с преимущественным содержанием 1,2-звеньев.



Наряду с этим на том же активном центре внедрение мономера по π -алкенильной связи может осуществляться и со стороны метиленовой группы (направление 1), что приводит к образованию звеньев с 1,4-*цис*-структурой. Доля этих реакций невелика, и образующийся полибутадиен имеет смешанную структуру.

Таким образом, различие в лигандном окружении атома титана у катализитических систем на основе TiI_2Cl_2 и $Ti(OR)_4$ приводит, по-видимому, к изменению пути внедрения мономера в формирующуюся цепь, что сопровождается изменением как константы скорости реакции роста цепи, так и ее микроструктуры.

Институт химии
Башкирского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
27 VIII 1979

Литература

1. W. Marconi, A. Mazzei, M. Araldi, M. de Malde, Chimica e Industria, 46, 245, 1964.
2. Р. Филд, П. Коув, Органическая химия титана, «Мир», 1969.
3. А. А. Поздеева, Г. С. Игошкина, А. М. Иванова, Р. З. Лукманова, Ю. Б. Монахов, Ж. общ. химии, 46, 746, 1976.
4. J. N. Anderson, M. L. Barsan, H. E. Adams, Rubber Chem. and Technol., 45, 1270, 1972.
5. Е. С. Новикова, А. П. Климов, О. П. Паренаго, В. М. Фролов, Г. В. Исагулянц, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 220, 1126, 1975.
6. Ю. Б. Монахов, Н. Х. Минченкова, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, 236, 1151, 1977.
7. Л. С. Бреслер, В. А. Гречановский, А. Мужай, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., A11, 1165, 1969.

8. Ю. Б. Монахов, С. Р. Рафиков, А. М. Иванова, Н. Х. Минченкова, И. Г. Савельева, Докл. АН СССР, 229, 667, 1976.
9. Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, 142, 149, 1962.
10. G. Natta, A. Zambelli, J. Pasquon, G. M. Giongo, Chimica e Industria, 48, 1298, 1966.
11. И. Ф. Варламова, В. С. Выригин, Т. С. Покидова, И. М. Яковлева, Н. А. Коноваленко, В. П. Комаров, Труды Моск. ин-та тонкой химической технологии, 4, 96, 1974.
12. The Stereo Rubbers, Ed. by W. W. Saltman, New York – London – Sydney – Toronto, 1977.
13. D. H. Dawes, C. A. Winkler, J. Polymer Sci., A2, 3029, 1964.
14. Ю. Б. Монахов, С. Р. Рафиков, А. М. Иванова, А. А. Поздеева, Е. Е. Заев, Ю. Г. Гречишников, М. С. Мицхахов, Докл. АН СССР, 218, 353, 1974.
15. C. C. Loo, C. S. Hsu, Canad. J. Chem. Engng, 52, 381, 1974.
16. Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., A15, 1171, 1974.
17. Б. А. Долгоплоск, Сб. Итоги науки и техники. Серия «Химия и технология высокомолекулярных соединений», 5, ВИНИТИ, 1974, стр. 5.

KINETIC PARAMETERS OF THE POLYMERIZATION OF BUTADIENE ON SOME TITANIUM CATALYTIC SYSTEMS

Monakov Yu. B.; Marina N. G., Savel'yeva I. G., Rafikov S. R.

Summary

The rate constants of the chain propagation for the polymerization of butadiene on the systems: TiI_2Cl_2 /triiso-butyl aluminium and $Ti(OR)_4$ /triiso-butyl aluminium ($R=C_4H_9$ and C_9H_{19}) have been found by the method of dosed introducing of an inhibitor and by kinetic method. For the first case $k_p=7.7 \cdot 10^3$ l/mol·min, for the second case $k_p=30$ l/mol·min and does not depend on the length of the radical R. In the first case only 2% of titanium atoms have the catalytic activity, while in the second case this value is less than 1%.
