

ЛИТЕРАТУРА

1. Панкратова Е. Т., Тихомиров Б. И., Харькова А. М., Фазульжанова С. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 13, № 7, с. 1586.
2. Панкратова Е. Т., Тихомиров Б. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 2, с. 335.
3. Панкратова Е. Т., Румянцева О. В. Вестн. ЛГУ, 1975, № 4, с. 133.
4. Баландина В. А., Гурвич Д. Б., Клещева М. С., Никитина В. А., Николаева А. П., Новикова Е. М. Анализ полимеризационных пластмасс. М.: Химия, 1967. 512 с.
5. Руководство к практическим работам по химии полимеров/Под ред. В. С. Иванова. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 174 с.
6. Панкратова Е. Т., Полигова Н. К., Шумовская Л. Г., Морачевский А. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1107.
7. March G. Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanismus, and Structure. 2nd ed. N. Y.: McGraw Hill, Inc., 1977. p. 627.
8. Mitani K., Ogata T., Iwasaki M. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1974, v. 12, № 8, p. 1653.
9. Schaefer G. J. Phys. Chem., 1966, v. 7, № 6, p. 1975.
10. Bhacca H. S., Johnson J. P., Shoolery J. N. NMR Spectra Catalog. Palo Alto: Varian Associates, 1963, p. 18.
11. Bruzzone M., Crespi Y. Chem. Ind., 1960, v. 42, № 11, p. 1226.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
20.III.1986

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

УДК 541.64:547.315

О ТОПОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТИТАНОВОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА

Мурачев В. Б., Терганова М. В., Шашкина Е. Ф.,
Кузькина И. Ф., Бырихин В. С.

Для получения стереорегулярного каучука СКД широкое применение нашли титановые иодосодержащие катализаторы циглеровского типа, в частности примененная в настоящей работе система дииоддихлортитан (ДДТ) — триизобутилалюминий (ТИБА). Основные закономерности полимеризации бутадиена под действием таких катализаторов достаточно хорошо изучены и описаны в обзорных статьях и монографиях [1—4]. В то же время ряд особенностей этого процесса до настоящего времени не нашел отражения в литературе. Например, до сих пор нет однозначного представления о фазовом состоянии катализатора в таких системах. Авторы некоторых работ готовили катализатор непосредственным смешением титанового и алюминиевого компонентов в растворах мономера в ароматическом [5, 6] или алифатическом [7] растворителях и пришли к выводу о гомогенности этих систем.

Нами, однако, было обнаружено [8, 9], что хотя при таком способе получения катализатора (способ I) система и представляется визуально гомогенной, но при пропускании через нее узкого луча света наблюдается характерное рассеяние — конус Тиндаля, свидетельствующее о присутствии коллоидных частиц катализатора.

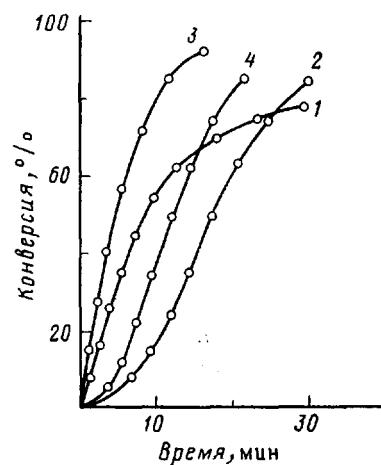
С другой стороны, возможно предварительное получение катализатора смешением растворов исходных компонентов в отсутствие мономера (способ II). В этом случае образуется темно-коричневый не растворимый в углеводородах осадок, вызывающий образование полимера при добавле-

ния бутадиена. Показательно, что активности катализаторов, полученных тем или иным способом, близки между собой (рисунок), как и характеристики полученных полимеров (таблица).

Отметим некоторые особенности процесса с использованием гетерогенного катализатора, полученного по способу II. На кинетических кривых в этом случае проявляются индукционные периоды, продолжительность которых зависит от условий процесса. Кроме того, полимеризация на заранее сформированных катализаторах характеризуется несколько худшей воспроизводимостью. При осторожном насыщении мономерного раствора на осадок катализатора наблюдали сопровождающее полимеризацию распространение присущей осадку коричневой окраски в объем растворителя. Дополнительное встряхивание обеспечивает диспергирование катализатора по всему объему и некоторое ускорение процесса. Вероятно, и отмеченная выше худшая воспроизводимость в процессах с использованием готового катализатора обусловлена такими трудноконтролируемыми факторами, как интенсивность диспергирования катализитического осадка при введении мономерного раствора.

Для более глубокого понимания факторов, определяющих склонность осадков катализатора к диспергированию, нами проведены опыты по выявлению активности в полимеризации бутадиена твердой и жидкой фаз катализаторов, полученных по способу II. Известно, что нерастворимые продукты реакции тетрахлорида титана с алюминийорганическими компонентами циглеровской системы активны в полимеризации олефинов и диенов лишь при наличии жидкой фазы, содержащей металлоганические соединения [10–12], хотя для обеспечения практически полной дезактивации осадка требуется многократная промывка осадка чистым растворителем [13]. Системы с участием иодсодержащих соединений титана изучены в этом отношении значительно хуже [2].

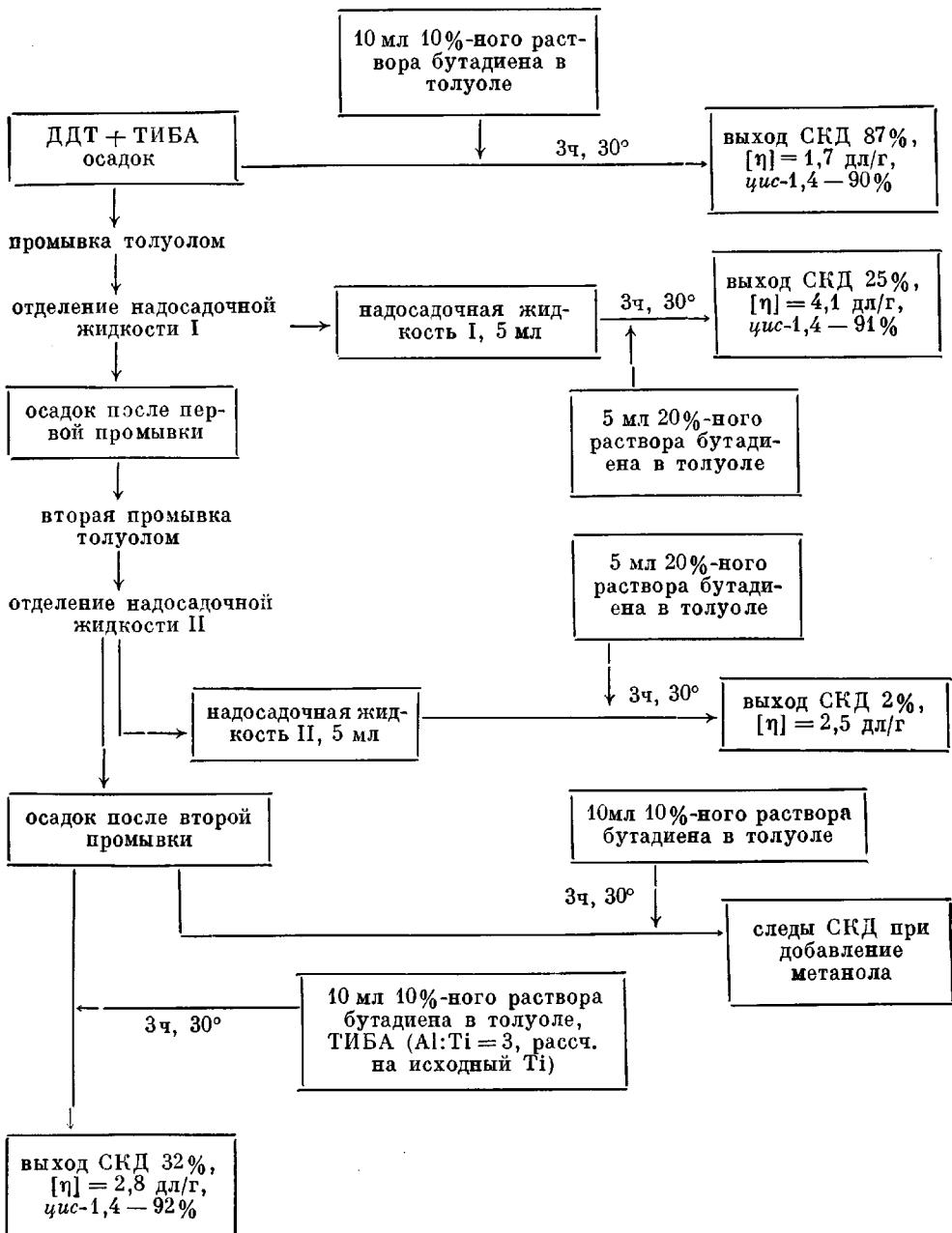
Полученные результаты представлены на схеме. Исходный осадок катализатора, полученного по способу II, обладал высокой активностью, обеспечивая количественное образование СКД. Надосадочная жидкость I имела слабокоричневую окраску и обладала умеренной активностью. Повторная промывка осадка позволила получить очень слабоокрашенную надосадочную жидкость II с крайне низкой активностью. Двукратно промытый осадок позволил получить лишь следы полимера после введения раствора бутадиена. Добавление к этому осадку свежей порции ТИБА обеспечивает значительную его активацию. Выход полимера в последнем



Кинетика полимеризации бутадиена при способах I (1, 3) и II (2, 4) формирования катализатора $[Ti]=0,25$ (1, 2) и $0,40$ ммоль/л (3, 4); $Al:Ti=3$; $[бутадиен]_0=1,6$ ммоль/л; 30°

Характеристики полимеров, полученных при различных способах формирования катализатора

Способ формирования катализатора	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Содержание звеньев, %		
				цис-1,4	транс-1,4	1,2
I	650	263	2,47	91,5	5,1	3,4
II	391	168	2,34	93,3	3,6	3,1
I	417	151	2,74	91,3	5,4	3,3
II	294	116	2,13	92,0	4,6	3,4



случае не очень высок ($\sim 32\%$), что является следствием потери части осадка при отмывке.

Анализ полученных результатов позволяет сформулировать следующие основные выводы. Как и для систем на основе тетрахлорида титана, нерастворимая фракция катализатора, образовавшегося при взаимодействии ДДТ и ТИБА, активна только за счет присутствия алюминийорганического соединения. Адсорбционная способность этого соединения довольно высокая, что следует также из данных работы [14]. Каталитический осадок, видимо, неоднороден и состоит из более и менее рыхлых фракций, возможно, отличающихся по степени кристалличности и обладающих различной способностью к диспергированию (пептизации). Как следствие этого различия, надосадочные жидкости I и II имеют неодинаковые ак-

тивности: первая более активна, чем вторая. Диспергирование катализатора имеет место только в процессе полимеризации; промытый неактивный осадок практически не меняет своего состояния после добавления бутадиена. Возможность диспергирования твердого катализатора отмечалась и при полимеризации олефинов [15].

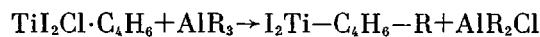
В результате после достаточной продолжительности полимеризации (особенно быстро при дополнительном перемешивании) система визуально становится подобной той, что образуется при приготовлении катализаторов по способу I.

Ряд фактов показывает, что переход от истинно гетерогенного состояния катализатора к коллоидно-дисперсному не завершает процесса его дробления. Так, в работе [9] уже указывали, что полученный по способу II осадок, содержащий ионы Ti^{3+} , не дает сигнала в ЭПР-спектре. Сигнал парамагнитных центров удается обнаружить лишь после введения бутадиена и начала полимеризации или при формировании катализатора по способу I. Поскольку как для гетерогенного (визуально), так и для коллоидно-дисперсного состояний катализатора абсолютное большинство атомов титана находится в ассоциированном, диамагнитном состоянии, должен существовать механизм, обеспечивающий переход этих атомов в гомогенное состояние — «растворение» титановых соединений.

По данным работы [16], для обеспечения гомогенизации соединений Ti^{3+} в углеводородном растворителе необходимо, чтобы степень полимеризации присоединенной к атому переходного металла полидиеновой цепи достигала нескольких десятков звеньев. Это значение согласуется с найденным в работе [17] для максимальной эффективности системы $TiCl_4$ (или $\alpha-TiCl_3$)—Al (полиизопренил)₃ — этилен. Таким образом, наличие у гетерогенного активного центра полибутадиеновой цепи с $M \sim 1,5 \cdot 10^3$ или несколько выше [16] может обеспечить отрыв данного центра от кристаллической решетки и его переход в раствор. Представляется, что такому отрыву благоприятствует наличие дефектов в кристаллической упаковке. Из данных по энергиям сублимации для $TiCl_3$ и TiI_3 , [18] следует, что замена хлорных мостиков на иодные практически не влияет на прочность кристаллической решетки, позволяя применить данные по хлорсодержащим катализаторам к изучаемой нами системе.

На основе изложенного можно полагать, что при добавлении бутадиена к гетерогенному катализитически активному осадку, полученному по способу II, идут последовательно-параллельные процессы образования коллоидно-дисперсных и гомогенно растворенных титановых частиц. Учитывая, что обычно получаемый на этих катализаторах СКД имеет ММ порядка нескольких десятков и даже сотен тысяч ([1–4], таблица), очевидно, что в основном рост полимерных цепей происходит на гомогенных активных центрах. Это объясняет и удовлетворительное согласие экспериментальных данных с рассчитанными на основе моделей гомогенной полимеризации [5–7].

При использовании катализатора, полученного по способу I, т. е. при смешении компонентов в мономерном растворе, из рассмотрения исключается гетерогенное (визуально) состояние катализатора. Его образование препятствует быстрое накопление полимера, затрудняющее кристаллизацию. Определенную роль может играть и возможность непосредственного аллилирования соединений Ti^{3+} при взаимодействии алюминийалкила с их комплексами с мономером [19]



В этом случае отсутствует стадия инициирования, заключающаяся во внедрении первой молекулы диена по связи титан — алкил.

Гомогенные активные центры могут находиться в растворе как в мономерной, так и в ассоциированной форме. Роль различных факторов в опре-

делении соотношения между этими формами рассмотрена в работах [9, 20, 21].

Полагаем также, что изложенные в настоящей работе представления о топохимических состояниях активных центров в целом могут быть применены и при описании процесса синтеза изопренового каучука СКИ [22].

Методики очистки, осушки мономера, растворителя и условия проведения опытов по полимеризации в глубоком вакууме описаны ранее [9] и соответствуют требованиям, предъявляемым к работе с металлорганическими соединениями. Кинетику полимеризации изучали дилатометрически. При проведении опытов, представленных на схеме, осадок, полученный при взаимодействии ДДТ с ТИБА, выдерживали в течение 1 сут для полного отделения жидкой фазы. Надосадочную жидкость осторожно сливали через слой осущененной стекловаты. Оставшийся осадок перемешивали со свежими порциями растворителя и позволяли полностью осесть, после чего там же осторожно сливали надосадочную жидкость. Полимеры осаждали метанолом, выход находили гравиметрически.

Микроструктуру образцов рассчитывали из ИК-спектров пленок каучука [9], полученных упариванием растворов, нанесенных на пластинку NaCl. ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-20.

Значения среднечисленной \bar{M}_n и средневесовой \bar{M}_w молекулярных масс определяли методом гель-проникающей хроматографии на гель-хроматографе «Waters-200», оборудованном четырьмя стирогелевыми колонками. Калибровку проводили полистирольными стандартами. Элюентом служил толуол, скорость элюирования 1 мл/мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р., Пономаренко В. И. Успехи химии, 1983, т. 52, № 5, с. 733.
2. Купер В. В. в кн.: Стереорегулярные каучуки/Под ред. Салтмана В. М.: Мир, 1982, т. 1, с. 32.
3. Долгоплоск Б. А., Маковецкий К. Л., Тинякова Е. И., Шараев О. К. Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов. М.: Наука, 1968, гл. 5.
4. Солодкий В. В., Черкашина И. М., Лавров В. А., Недойнова Л. А., Яшин А. И. Промышленность СК, 1983, № 4, с. 4.
5. Brasler L. C., Гречановский В. А., Мужай А., Поддубный И. Я. Kinetics and Mechanism of Polyreactions. Budapest: Akad. Kiado, 1969, v. 11, p. 297.
6. Brasler L. C., Гречановский В. А., Мужай А., Поддубный И. Я. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 5, с. 1165.
7. Henderson J. F. J. Polymer Sci. C, 1965, v. 4, № 1, p. 233.
8. Варламова И. Ф. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1978. 137 с.
9. Терганов М. В., Мурачев В. Б., Варламова И. Ф., Лузина Н. Н., Бырихин В. С., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 6, с. 473.
10. Saltman W. M., Gibbs W. E., Lal J. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 21, p. 5615.
11. Natta G., Porri L., Mazzei A., Morero D. Chimica e industria, 1959, v. 41, № 5, p. 398.
12. D'Alelio G. F., Miranda F. J. Chem. and Chem. Ind., 1959, № 5, p. 163.
13. Kollar L., Simon A., Osvath J. J. Polymer Sci. A-1, 1968, v. 6, № 4, p. 927.
14. Fink G., Rottler R., Schnell D., Zoller W. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 10, p. 2779.
15. Baker R. T., K., Harris P. S., Waite R. J., Roper A. N. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 1, p. 45.
16. Stoev A., Fontanille M. Makromolek Chem., 1980, B, 181, № 9, S. 1815.
17. Cohen P., Asadie M. J. M., Sohue F., Richards D. H. Polymer, 1981, v. 22, № 10, p. 1316.
18. Лучинский Г. П. Химия титана. М.: Химия, 1971. т. 80, 87.
19. Мурачев В. Б., Варламова И. Ф., Терганова М. В., Василенко И. А., Бырихин В. С., Праведников А. Н. Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 1, с. 150.
20. Мурачев В. Б., Терганова М. В., Кузькина И. Ф., Мязина И. А., Бырихин В. С., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 23, № 9, с. 706.
21. Мурачев В. Б., Терганова М. В., Кузькина И. Ф., Бырихин В. С., Праведников А. Н. Кинетика и катализ, 1984, т. 25, № 6, с. 1337.
22. Пискарева Е. П., Андранинова Л. Г., Гречановский В. А., Эстрин А. С., Поддубный И. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 157.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
21.III.1986