

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 11

УДК 541.(64+128):547.315.3

РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА НЕОДИМА

Бодрова В. С., Пискарева Е. П., Бубнова С. В.,
Кормер В. А.

Исследовано влияние алюминийорганических соединений на молекулярные характеристики полизопрена, синтезированного под влиянием катализатора на основе хлорида неодима. Получена количественная информация о кинетических параметрах процесса. Показано, что диизобутилалюминийгидрид является более эффективным переносчиком полимерных цепей, чем триизобутилалюминий.

Известно, что при полимеризации диенов в присутствии лантаноидсодержащих катализаторов происходит увеличение средневязкостной ММ с конверсией, возможна блок-сополимеризация, образование концевых функциональных групп [1–4], т. е. система обладает свойствами «живой» полимеризации. Имеются также указания на возможность переноса растущих цепей с участием алюминийорганических соединений [1, 3], однако эти реакции практически не изучены.

Настоящая работа посвящена исследованию реакций переноса и получению количественной информации о кинетических параметрах полимеризации изопрена под влиянием катализатора на основе хлористого неодима и триизобутилалюминия (ТИБА), аналогичного описанным ранее [1–3].

Полимеризацию проводили в изопентане при 20°. Начальная концентрация мономера в реакторе составляла 1 моль/л. В качестве ограничителей роста полимерных цепей использовали ТИБА и диизобутилалюминийгидрид (ДИБАГ). Величины отвешений мономер – катализатор $[M_0]/[I_0]$ и алюминийорганическое соединение – катализатор $[T_0]/[I_0]$ приведены в табл. 1. Некоторое количество ТИБА (не более 3 молей на 1 моль хлористого неодима) присутствовало в сформированном катализаторе и вместе с ним вводилось в реактор.

Параметры ММР полизопрена определяли на гель-хроматографе «Waters-200», калиброванном по стандартным образцам ПС; растворитель толуол.

Результаты исследования ММР полимеров в контрольных опытах (I-1, II-1) показали, что с увеличением конверсии изопрена распределение сдвигается в высокомолекулярную область (рис. 1). При этом величины M_n и M_w возрастают к концу процесса почти вдвое (табл. 2, 3, опыты I-1, II-1), однако число полимерных молекул N не остается постоян-

Таблица 1
Условия полимеризации изопрена

Опыт, №	$\frac{[M_0]}{[I_0]} \cdot 10^{-3}$, моль/моль	Агент передачи	$\frac{[T_0]}{[I_0]}$, моль/моль	Опыт, №	$\frac{[M_0]}{[I_0]} \cdot 10^{-3}$, моль/моль	Агент передачи	$\frac{[T_0]}{[I_0]}$, моль/моль
I-1	7	—	—	II-1	7	ДИБАГ	—
I-2	7	ТИБА	30	II-2	7	ДИБАГ	7
I-3	7	ТИБА	50	II-3	7	ДИБАГ	70

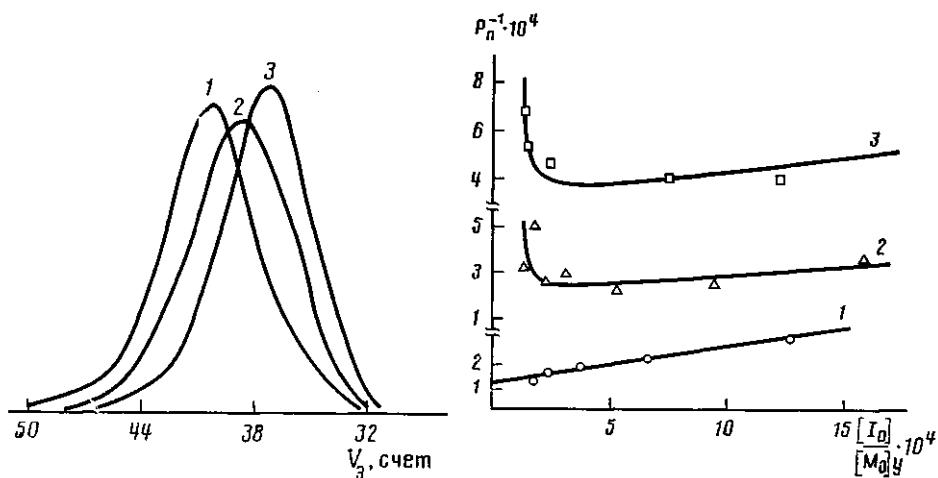


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Кривые ММР полизопренов (опыт I-1) при конверсиях мономера 11 (1), 21 (2) и 83% (3)

Рис. 2. Влияние ТИБА на зависимость среднечисленной степени полимеризации от конверсии изопрена: 1 – контрольный опыт I-1, 2 – опыт I-2, 3 – опыт I-3

ным, а значительно увеличивается. Это напоминает поведение системы «живых» цепей, рост которых нарушается реакцией переноса.

Как видно из рис. 2, 3 (опыты I-1, II-1), зависимости, связывающие обратную величину среднечисленной степени полимеризации P_n^{-1} с конверсией y , являются прямолинейными, что соответствует теоретической зависимости этого параметра для «живой» полимеризации при наличии передачи цепи на мономер или другой агент, убывающей по ходу процесса с той же скоростью, что и мономер [5, 6]

$$P_n^{-1} = \frac{[I^*]}{[M_0]y} + \frac{k_p^m}{k_p}, \quad (1)$$

где $[I^*]$ – концентрация центров роста макромолекул, моль/л; k_p и k_p^m – константы скорости роста и передачи цепи на мономер соответственно.

Согласно уравнению (1), наклон прямой $P_n^{-1} = f([I_0]/[M_0]y)$ определяется долей активных центров $[I^*]/[I_0]$, а величина отрезка, отсекаемого на оси ординат, равна относительной константе переноса k_p^m/k_p . Рассчитанные графически значения кинетических параметров приведены в табл. 4.

Полученные данные характеризуют исследованную катализическую систему как высокоактивную, в которой доля работающих центров составляет 13–15%. Перенос цепи незначителен, что приводит к образованию полизопрена с высокими средними значениями ММ.

Следует отметить, что в случае полимеризации по механизму «живых» цепей с участием переноса на мономер теория предсказывает расширение ММР с конверсией и переход в пределе к распределению Флори ($M_w/M_n = 2$) [6, 7]. Между тем ММР исследуемых полимеров мало меняется по ходу процесса и значительно шире: индекс полидисперсности близок к трем. Можно предположить, что наблюдаемые нами особенности ММР обусловлены наличием в изучаемой катализической системе набора центров роста цепей, различающихся по активности, или влиянием реакций переноса с участием ТИБА, введенного в систему с катализатором.

В опытах I-2 и I-3, проведенных с использованием ТИБА в качестве ограничителя роста цепи, общая картина изменения ММ с конверсией (табл. 2) отвечает ситуации умеренного переноса при постоянной концентрации агента передачи. При этом общее число макромолекул, образовавшихся к концу процесса, в 4–6 раз (в зависимости от дозировки ТИБА) превышает число цепей, полученных в отсутствие алюминийорга-

Таблица 2

Влияние ТИБА на молекулярные параметры полизопрена, образовавшегося на различных стадиях полимеризации

Опыт, №	$\frac{[T_0]}{[I_0]}$, моль / моль	Выход полимера, вес. %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	$\frac{N}{\text{моль цепей}} \text{моль Nd}$
I-1	—	11	240	870	3,6	0,22
		21	320	1100	3,4	0,32
		38	370	1300	3,5	0,49
		59	430	1400	3,3	0,66
		83	530	1400	2,6	0,75
I-2	30	9	200	800	4,0	0,21
		15	280	1000	3,6	0,26
		27	310	1200	3,9	0,42
		45	240	1000	4,2	0,89
		61	265	1200	4,5	1,10
		81	140	1100	7,8	2,80
I-3	50	4	100	500	5,0	0,21
		12	180	710	3,9	0,31
		19	170	810	5,6	0,53
		61	150	1000	6,7	1,90
		94	130	890	6,8	3,40
		100	100	810	8,1	4,80

Таблица 3

Влияние ДИБАГ на молекулярные параметры полизопрена, образовавшегося на различных стадиях полимеризации

Опыт, №	$\frac{[T_0]}{[I_0]}$, моль / моль	Выход полимера, вес. %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	$\frac{N}{\text{моль цепей}} \text{моль Nd}$
II-1	—	11	260	770	3,0	0,21
		18	330	1000	3,0	0,27
		38	430	1250	2,9	0,42
		49	490	1300	2,7	0,48
		75	520	1300	2,5	0,69
II-2	7	8	130	550	4,2	0,30
		12	170	810	4,1	0,34
		30	180	860	4,8	0,79
		74	180	980	5,4	1,97
		91	160	880	5,7	2,70
II-3	70	10	67	480	7,2	0,69
		23	68	520	7,6	1,6
		47	54	500	9,2	4,1
		73	46	510	11,0	7,5
		84	42	560	13,0	9,5
		100	32	460	14,0	15,0

Таблица 4

Кинетические параметры полимеризации изопрена

Опыт, №	Доля активных центров	$\frac{k_p^M}{k_p} \cdot 10^4$	k_p/k_p		Опыт, №	Доля активных центров	$\frac{k_p^M}{k_p} \cdot 10^4$	k_p/k_p	
			ТИБА	ДИБАГ				ТИБА	ДИБАГ
I-1	0,15	1,2	—	—	II-1	0,43	1,1	—	—
I-2	0,08	1,0	0,020	—	II-2	0,12	1,0	—	—
I-3	0,12	1,0	0,025	—	II-3	—	—	—	—

* Каждущаяся величина относительной константы переноса.

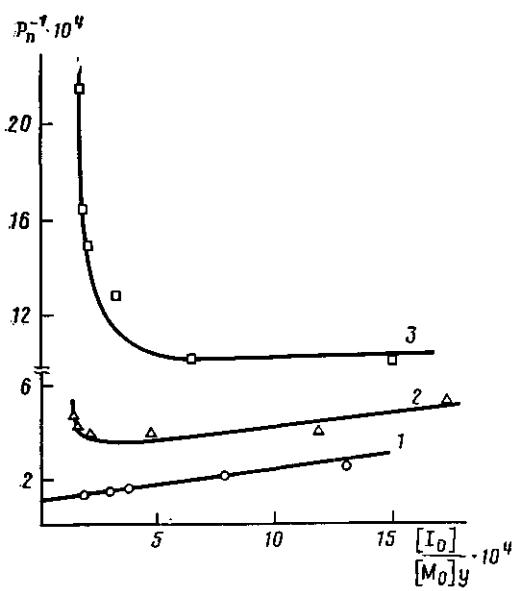


Рис. 3

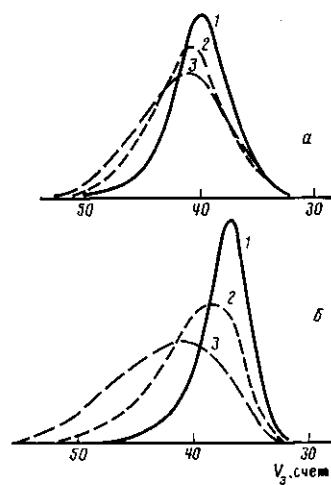


Рис. 4

Рис. 3. Влияние ДИБАГ на зависимость среднечисленной степени полимеризации от конверсии изопрена: 1 – контрольный опыт II-1, 2 – опыт II-2, 3 – опыт II-3

Рис. 4. Влияние дозировки ДИБАГ на ММР полимеров, образовавшихся на начальной (а) и конечной стадиях процесса (б): 1 – контрольный опыт II-1, 2 – опыт II-2, 3 – опыт II-3

нического соединения. Наглядно влияние реакций переноса на ММ проявляется на зависимостях $P_n^{-1}=f([I_0]/[M_0]y)$ (рис. 2, кривые 2, 3), которые при высоких конверсиях имеют явно выраженный подъем, характерный для переноса с постоянной скоростью [8]. Экспериментальные результаты наилучшим образом согласуются с теоретическими кривыми, отвечающими переносу с участием мономера и агента передачи ($[T_o]=\text{const}$)

$$P_n^{-1} = \frac{[I^*]}{[M_0]y} + \frac{k_{n^*}}{k_p} - \frac{k_n}{k_p} \frac{[T_o]}{[M_0]y} \ln \left(1 - \frac{y}{1 + \frac{k_n}{k_p} \frac{[T_o]}{[M_0]y}} \right) \quad (2)$$

при величине относительной константы переноса $k_n/k_p=(2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$ и значениях параметра $[I^*]/[I_0]$, приведенных в табл. 4. Отметим, что условие $[T_o]=\text{const}$ в данных опытах можно считать выполненным, поскольку регулятор был взят в большом избытке, и убылью его за счет участия в реакции переноса можно пренебречь.

Возвращаясь к результатам контрольного опыта серии I-1 (без введения регулятора), оценим влияние сравнительно небольшого количества ТИБА, внесенного в реактор вместе с катализатором, на ММ образующегося полизопрена. Согласно уравнению (2), вклад, вносимый в величину среднечисленной степени полимеризации реакциями переноса цепей с участием алюминийорганического соединения, выражается членом уравнения $\left(\frac{k_n}{k_p} \frac{[T_o]}{[M_0]y} \ln \right) 1 - \frac{y}{1 + \frac{k_n}{k_p} \frac{[T_o]}{[M_0]y}}$. При условии $k_n/k_p=0.02$,

$[T_o]/[I_0]=3$, $[M_0]/[I_0]=7 \cdot 10^3$ этот вклад, как показывает расчет, составляет 3% от экспериментальной величины P_n^{-1} в начале полимеризации и 14% – при максимальной конверсии, в то время как значение P_n по ходу процесса возрастает вдвое (табл. 2). Следовательно, присутствие указанного количества ТИБА в системе не может привести к заметному расширению ММР или сказаться на величине относительной константы переноса на мономер k_n^*/k_p , определяемой из зависимости $P_n^{-1}=f(y)$.

В присутствии ДИБАГ наблюдается весьма существенное изменение параметров ММР полизопрена (табл. 3). Уже в начале полимеризации кривые ММР заметно расширены и смешены в низкомолекулярную область (рис. 4, а). При высоких конверсиях хроматограмма приобретает колоколообразную форму, обусловленную, по-видимому, наложением двух максимумов — низкомолекулярного пика «мертвых» молекул и высокомолекулярного пика цепей, рост которых не был нарушен реакцией передачи. Индекс полидисперсности ММР при этом возрастает до 14. Влияние реакций переноса с участием ДИБАГ на ММ образующегося полизопрена четко видно уже при соотношении $[T_0]/[I_0]=7$: на зависимости $P_n^{-1}=f([I_0]/[M_0]y)$ наблюдается характерный подъем (рис. 3, опыт II-2).

Десятикратное увеличение дозировки алюминийорганического соединения дает классическую картину изменения среднечисленной степени полимеризации с конверсией в системе, полимеризующейся по механизму «живых» цепей при наличии активного переносчика, концентрация которого фиксирована (рис. 3, опыт II-3). Этому варианту отвечает уравнение (3) [8]

$$P_n^{-1} = \frac{[I^*]}{[M_0]y} - \frac{k_n}{k_p} \frac{[T_0]}{[M_0]y} \ln \left(1 - \frac{y}{1 + \frac{k_n}{k_p} \frac{[T_0]}{[M_0]}} \right) \quad (3)$$

Экспериментальные точки хорошо совпадают с теоретической кривой, рассчитанной по уравнению (3), при использовании следующих значений кинетических параметров: $k_n/k_p=0,08$ и $[I^*]/[I_0]=0,13$. Величина параметра $[I^*]/[I_0]$ была взята при этом из данных, полученных в контрольном опыте II-1 этой серии (табл. 3). Следует заметить, что расчетная кривая $P_n^{-1}=f([I_0]/[M_0]y)$ при столь высокой концентрации активного переносчика мало чувствительна к параметру $[I^*]/[I_0]$.

При более низкой концентрации ДИБАГ ($[T_0]/[I_0]=7$) расчет теоретической зависимости $P_n^{-1}=f([I_0]/[M_0]y)$ следовало проводить с учетом переноса на мономер, т. е. по уравнению (2). Кроме того, необходимо принимать во внимание снижение концентрации ДИБАГ при высоких конверсиях за счет участия в реакциях переноса. Так, при конверсии изопрена 74% в реакторе образовалось ~ 2 моля полимерных цепей из расчета на 1 моль катализатора (табл. 3, опыт II-2) и, следовательно, осталось ~ 5 молей ДИБАГ.

Существующие теории не позволяют рассчитать величину P_n^{-1} при различных конверсиях, если в системе меняется концентрация переносчика. Поэтому для оценки влияния снижения концентрации агента передачи была рассчитана величина P_n^{-1} при высоких конверсиях (74 и 91%) в предположении, что в системе на всем протяжении полимеризации находилось соответственно 5 и 4 моля ДИБАГ (тем самым, очевидно, завышается эффект убыли ДИБАГ). Изменяя параметр k_n/k_p , нашли такую его величину, при которой в области высоких конверсий значения P_n^{-1} , рассчитанные по уравнению (2) как без учета, так и с учетом убыли переносчика, образуют «вилку», охватывающую экспериментальные точки. Варьируя второй параметр — долю активных центров, получили теоретическую кривую $P_n^{-1}=f([I_0]/[M_0]y)$, удовлетворительно совпадающую с экспериментальными точками во всем диапазоне конверсий (рис. 3, опыт II-2), что наблюдалось при значениях параметров $[I^*]/[I_0]=0,12$ и $k_n/k_p=0,16$.

Оказалось, что значения k_n/k_p , найденные из опытов с разными дозировками ДИБАГ, расходятся вдвое. Это расхождение устраняется, если принять во внимание ассоциативный (тримерный) характер ДИБАГ [9]

$$[\text{ДИБАГ}]_3 = 3 \text{ ДИБАГ}$$

и ввести условие, что в реакции переноса может участвовать только диссоциированная (мономерная) форма. Тогда значения k_n/k_p , полученные нами выше в предположении, что работает весь ДИБАГ, будут кажущимися.

Истинные значения, очевидно, определяются соотношением

$$\frac{k_n}{k_p} = \left[\frac{k_n}{k_p} \right]_{\text{каж}} \frac{[T_0]}{[T_m]}, \quad (4)$$

где $[T_m]$ — концентрация мономерной формы ДИБАГ, моль/л.

Поскольку с увеличением концентрации ДИБАГ для его мономерной формы $[T_m]/[T_0]$ убывает, становится понятным, почему кажущееся значение относительной константы переноса, полученное при более высокой дозировке ДИБАГ, имеет меньшую величину. Чтобы истинные значения k_n/k_p при их расчете из данных обоих опытов совпадали и выполнялось бы равенство

$$\left[\frac{k_n}{k_p} \right]_{\text{каж}} \frac{[T_0]_7}{[T_m]_7} = \left[\frac{k_n}{k_p} \right]_{\text{каж}} \frac{[T_0]_{70}}{[T_m]_{70}},$$

концентрации мономерной формы при различных дозировках ДИБАГ должны соотноситься следующим образом:

$$[T_m]_{70} = 5 [T_m]_7$$

Воспользовавшись определением константы ассоциации $K_a = ([T_0] - [T_m])/3[T_m]^3$, получаем еще одно уравнение, связывающее эти величины

$$\frac{[T_0]_7 - [T_m]_7}{3[T_m]_7^3} = \frac{[T_0]_{70} - [T_m]_{70}}{3[T_m]_{70}^3}$$

Найденные из этих уравнений доли мономерной формы ДИБАГ оказались равными 0,96 и 0,48 для концентраций гидрида 7 и 70 молей на 1 моль Nd соответственно; величина константы ассоциации при этом равна $1,6 \cdot 10^4$. Истинное значение k_n/k_p , рассчитанное из уравнения (4), для обеих дозировок ДИБАГ составило 0,17 (табл. 4).

Таким образом, проведенный анализ экспериментальных результатов с учетом ассоциации ДИБАГ позволил корректно установить величину отношения констант скорости роста и передачи цепи с участием ДИБАГ. Сопоставление величин k_n/k_p , найденных нами для ДИБАГ и ТИБА, свидетельствует о значительно более высокой активности гидрида как переносчика кинетических цепей при полимеризации изопрена на исследованной катализитической системе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shen Z., Ouyang J. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1980. V. 18. № 12. P. 3345.
2. Yang J. H., Tsutsui M., Chen Z., Bergbreiter D. E. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 2. P. 230.
3. Hsieh H. L., Yeh H. C. // Rubber Chem. and Technol. 1985. V. 58. № 1. P. 117.
4. Бодрова В. С., Пискарева Е. П., Кормер В. А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 3. С. 645.
5. Nanda V. S. // Trans. Faraday Soc. 1964. V. 60. № 497. P. 949.
6. Litt M., Szwarc M. // J. Polymer Sci. 1960. V. 42. № 139. P. 159.
7. Jain S. C., Nanda V. S. // Europ. Polymer J. 1977. V. 13. № 2. P. 137.
8. Nanda V. S., Jain S. C. // Europ. Polymer J. 1970. V. 6. № 12. P. 1605.
9. Hoffman E. G. // J. Liebigs Ann. Chem. 1960. V. 629. № 1. P. 104.

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

Поступила в редакцию
4.VI.1987

TRANSFER REACTIONS IN POLYMERIZATION OF ISOPRENE UNDER THE ACTION OF THE CATALYTIC SYSTEM ON THE BASIS OF NEODIM CHLORIDE

Bodrova V. S., Piskareva Ye. P., Bubnova S. V., Kormer V. A.

Summary

The effect of organoaluminium compounds on molecular characteristics of polyisoprene synthesized under the action of neodium chloride catalyst has been studied. The quantitative data on kinetic parameters of the process were obtained. Diisobutyl aluminium hydride was shown to be the more effective transfer agent than triisobutyl aluminium.