

УДК 541.64:547.315.1

Е. П. Пискарева, Л. Г. Андрианова, А. С. Эстрин

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОЛИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА НА ГЕТЕРОГЕННОМ
КАТАЛИЗАТОРЕ ЦИГЛЕРА МЕТОДОМ СЕДИМЕНТАЦИОННОГО
РАЗДЕЛЕНИЯ «ЖИВОЙ» ПОЛИМЕРИЗУЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЫ**

Разработан прямой метод определения количества активных центров гетерогенных катализаторов, основанный на седиментационном разделении «живой» полимеризующейся системы и ГПХ-анализе ММР макромолекул золя и дезактивированного полимеризата. Доля активных центров при полимеризации изопрена на $TiCl_4 - Al$ (изо-Bu)₃ составляет ~2%.

Диспергирование гетерогенного катализатора под воздействием растущих полимерных цепей с образованием новых активных поверхностей вносит дополнительные трудности в задачу определения числа активных центров (АЦ) [1, 2].

Исследование размеров частиц модифицированного катализатора на основе $TiCl_4 - Al$ (изо-Bu)₃ в процессе полимеризации изопрена, проведенное ранее [3], показало, что на определенной стадии полимеризации катализатор практически полностью раздроблен на частицы с размером 40–80 нм и в дальнейшем сохраняет эту степень дисперсности. Это дает возможность прямого определения количества растущих цепей и АЦ посредством седиментационного разделения «живого» полимеризата на полимеркатализаторные частицы, образованные частицами катализатора вместе с растущими на них полимерными цепями, и «свободные» макромолекулы, перешедшие в раствор вследствие реакций переноса и обрыва.

Предлагаемая методика применена в настоящей работе для оценки количества АЦ при полимеризации изопрена под влиянием упомянутой катализитической системы, модифицированной добавками непредельного соединения и электронодонора [3].

Полимеризацию проводили в стеклянных реакторах с рабочим объемом 300–500 см³ при 20°. Раствор изопрена в изопентане (1,38 моль/л) подавали со скоростью 2 см³/мин на суспензию катализатора (концентрация ~1,9·10⁻² моль/л) в углеводородном растворителе. В некоторых опытах применяли дробную подачу мономера.

Молекулярные параметры полизопрена определяли методом ГПХ на гель-хроматографе «Waters-200», снабженном четырьмя колонками со стирогелем (параметры пор 10³, 10⁴, 10⁵ и 10⁶ Å). При расчете средних значений ММ использовали уравнение Марка – Куна $[\eta] = 1,9 \cdot 10^{-4} M^{0,75}$ для полизопрена в толуоле [4].

Принимая во внимание результаты работы [3], исследовали полимеризующиеся системы при весовом соотношении мономер (M): катализатор (K) ≥ 5 , что гарантировало завершенность диспергирования катализатора. Для ряда опытов это было проверено прямым измерением размеров частиц катализатора в «живой» системе методом светорассеяния с использованием растворителя, изорефрактного по отношению к полизопрепу. Прибор, условия измерения и способ расчета доли малых частиц w_m из графиков рассеяния описаны ранее [3].

На рис. 1 представлен типичный график рассеяния частиц катализатора, на котором четко разделены начальный участок ($\theta < 30^\circ$), отвечающий рассеянию «больших» частиц, и участок ($\theta > 90^\circ$), соответствующий «малым» частицам. Представленные в табл. 1 результаты измерений свидетельствуют о том, что в исследованных полимеризатах катализатор состоит в основном из малых частиц и стабилен.

Разделение «живого» полимеризата (темно-коричневого цвета) на компоненты проводили центрифугированием в герметичных кюветах при скоростях, обеспечивающих полное отделение полимеркатализаторных частиц в осадок ($5 \cdot 10^4$ об/мин,

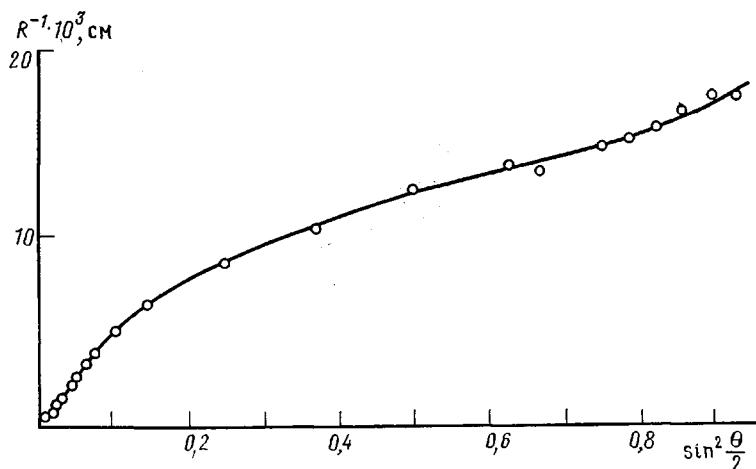


Рис. 1. График рассеяния частиц катализатора в опыте 1

2 ч). Отобранный после центрифугирования прозрачный и бесцветный золь содержал, однако, помимо «свободных» молекул еще и растворимые алюминийорганические соединения. Только после их дезактивации добавкой небольшого количества водно-спиртовой смеси и удаления образовавшейся взвеси повторным центрифугированием ($4 \cdot 10^4$ об/мин, 1 ч) удается выделить свободные макромолекулы и определить их концентрацию в золе, а затем и рассчитать весовую долю $w_{\text{св}}$, которую они составляют от общего количества макромолекул в полимеризате.

Полный набор макромолекул, сформировавшихся в системе, был выделен путем дезактивации проб «живого» полимеризата добавкой небольшого количества этанола. Было замечено, что эта процедура в случае полимеризатов при соотношении $M : K = 5$ сопровождается заметным структурированием полимеркатализаторных частиц. Этот процесс удается подавить путем предварительного разбавления проб изопентаном полимеризационной чистоты до концентрации $\sim 0,1$ г/100 см³. Присутствовавший в дезактивированном полимеризате микрогель был удален центрифугированием ($4 \cdot 10^4$ об/мин, 1 ч). Наличие микрогеля вообще характерно для полизопрена, синтезируемого на «титановом» катализаторе. В проведенных опытах относительное содержание микрогеля g колебалось от 3 до 14%.

Информация о параметрах ММР как полимера в целом, так и свободных макромолекул приведена в табл. 2.

На рис. 2 представлена нормированная хроматограмма полизопрена, синтезированного в опыте 1, хроматограмма свободных макромолекул (площадь, ограниченная кривой 2, равна доле этих цепей $w_{\text{св}}$ в данном опыте), а также рассчитанная по их разности хроматограмма растущих цепей. Распределение цепей, входящих в полимеркатализаторные частицы, сдвинуто в высокомолекулярную область (рис. 2), по сравнению с распределением свободных макромолекул, прекративших рост. Соответственно, выше и значения средних ММ растущих цепей, найденные из дифференциальных хроматограмм или рассчитанные по формулам для смесей

$$M_n^* = \frac{(1-w_{\text{св}}) M_n M_n^{\text{св}}}{M_n^{\text{св}} - w_{\text{св}} M_n}, \quad M_w^* = \frac{M_w - w_{\text{св}} M_w^{\text{св}}}{1-w_{\text{св}}}$$

Совокупность полученных данных о составе полимеризата и молеку-

Таблица 1

Характеристика дисперсности катализатора

Опыт, №	$M : K$	w_M	Размеры частиц катализатора, нм «большие»/«малые»
1	5	0,9	620/44
2	5	0,8	360/79
4	5	0,8	460/80
6	20	0,9	420/80

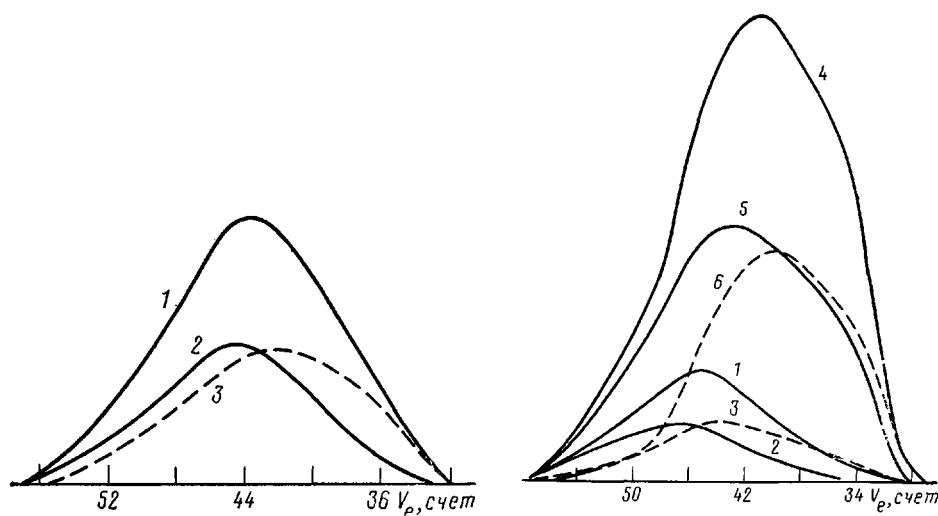


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Хроматограммы полимеризата (1), свободных макромолекул (2) и растущих цепей (3) в опыте 1

Рис. 3. Хроматограммы полимеризата (1, 4), свободных макромолекул (2, 5) и растущих цепей (3, 6), нормированные по весу полимера, в опыте 4 (1–3) и 6 (4–6) для стадий с соотношением $M : K = 5$ (1–3) и 20 (4–6)

лярных параметрах его компонент дает возможность рассчитать мольную концентрацию растущих цепей в реакторе N^*

$$N^* = c_0(1-g) \left(\frac{1}{M_n} - \frac{w_{\text{св}}}{M_n w_{\text{св}}} \right) = c_0(1-g) \frac{1-w_{\text{св}}}{M_n}$$

(c_0 — концентрация полиизопрена) и затем найти долю «работающих» центров от общего количества атомов титана $N^*/[Ti]$.

Полученные таким образом значения доли АЦ для исследуемой катализитической системы находятся на уровне 2% (табл. 2) и близки к величине этого параметра, найденной методом дозированного ингибирования при полимеризации изопрена на аналогичном катализаторе [5]. Заметим, что имеющиеся в литературе данные по активности катализаторов на основе модификаций $TiCl_3$ охватывают весьма широкий диапазон значений доли АЦ — от 0,02 до 3% в зависимости от способа приготовления катализического комплекса и метода определения АЦ [6, с. 142; 7, с. 498; 8, 9, с. 202].

Представляло интерес исследовать также изменение ММР как расту-

Таблица 2

Состав и молекулярные параметры компонентов полимеризата

Опыт, №	М : К	$w_{\text{св}}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n^{\text{св}} \cdot 10^{-3}$	$M_w^{\text{св}} \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	Доля АЦ
			полимеризат		свободные цепи		растущие цепи		
1	5	0,46	45	290	36	190	57	380	0,017
2	5	0,40	33	260	23	155	46	330	0,024
3	8	0,48	65	460	55	260	78	660	0,020
4	5	0,48	25	225	17	115	44	330	0,020
5	5	0,52	26	190	20	112	38	275	0,022
6	20	0,58	66	620	45	500	185	790	0,017
7	5	—	33	175	—	—	—	—	—
8	20	—	80	500	—	—	—	—	—
9	20	—	110	710	—	—	—	—	—

ших, так и свободных цепей полизопрена в процессе полимеризации и оценить стабильность активных центров в данной катализитической системе. С этой целью были поставлены опыты 4, 6, 7, 8 с дробной подачей мономера и опыты с разным временем выдержки полимеризата в реакторе (опыты 5, 9).

Оказалось, что центры роста, сформированные на стадии $M : K = 5$, остаются активными и в ходе полимеризации следующей порции мономера: доля работающих центров на стадии $M : K = 20$ практически совпадает с долей центров на первой стадии полимеризации (табл. 2, опыты 4, 6).

Доминирующей реакцией на исследованных стадиях полимеризации является реакция роста — MM цепей, связанных с частицами катализатора, значительно выше средней MM свободных цепей во всех опытах. Цепи, входящие в полимеркатализаторные частицы, как следует из опытов 4, 6, активно продолжают свой рост при введении новой порции мономера (в несколько раз увеличивается средняя MM растущих цепей). Их ММР смещается в высокомолекулярную область, как это следует из сравнения хроматограмм растущих цепей на разных стадиях (рис. 3, кривые 3, 6).

Из-за добавки макромолекул, перешедших в раствор на второй стадии полимеризации, становится существенно больше и средняя MM свободных цепей (табл. 2; рис. 3, кривые 2, 5).

Общее увеличение средней MM полимера, образовавшегося в реакторе к концу второй стадии полимеризации, также значительно (табл. 2, опыты 6, 8).

Некоторое представление о стабильности связи полимерной цепи с «ядром» полимеркатализаторной частицы во времени дают результаты опыта 5, в котором «живой» полимеризат был выдержан в реакторе в течение 3 ч. Как следует из табл. 2, количество полимерных цепей, связанных с частицами катализатора, остается в данном промежутке времени практически неизменным. Даже после шестичасовой выдержки полимеризата (опыт 9) цепи сохранили способность к росту — средняя MM возросла втрое в ходе полимеризации второй порции мономера.

Таким образом, использование методики, основанной на седиментационном разделении «живой» системы, позволило оценить активность катализатора, стабильность центров роста и получить представление об особенностях процесса полимеризации изопрена под влиянием модифицированного «титанового» катализатора. Предлагаемый метод прямого определения числа АЦ применим при изучении свойств гетерогенных катализаторов различной природы, в том числе нанесенных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tritti I., Sacchi M. C., Locatelli P. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1983. В. 4. № 9. S. 623.
2. Burfield D. // Makromolek. Chem. 1983. В. 184. № 7. S. 1469.
3. Пискарева Е. П., Андрианова Л. Г., Гречановский В. А., Эстрин А. С., Поддубный И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 1. С. 157.
4. Chirico A. // Chimica e industria. 1984. V. 46. № 1. Р. 53.
5. Монаков Ю. В., Рафиков С. Р., Минченкова Н. Х., Эстрин А. С., Андрианова Л. Г., Пономаренко В. И., Баженов Ю. П. Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 5. С. 1166.
6. Мазурек В. В. Полимеризация под действием соединений переходных металлов. Л., 1984. 256 с.
7. Boor J. Ziegler — Natta Catalysts and Polymerizations. N. Y.: L., 1979. 670 р.
8. Захаров В. А., Букатов Г. Д., Ермаков Ю. И. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 11. С. 2213.
9. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических соединениях. Л., 1976. 416 с.

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

Поступила в редакцию
01.06.88

Ye. P. Piskareva, L. G. Andrianova, A. S. Estrin

**DETERMINATION OF THE FRACTION OF ACTIVE CENTRES
FOR ISOPRENE POLYMERIZATION ON THE HETEROGENEOUS
ZIEGLER CATALYST BY THE METHOD OF SEDIMENTATIONAL
SEPARATION OF LIVING POLYMERIZING SYSTEM**

S u m m a r y

The direct method of determination of the amount of the active centres of heterogeneous catalysts is proposed based on the sedimentational separation of living polymerizing system and GPC analysis of MMD of sol and deactivated polymerizate macromolecules. The fraction of active centres for polymerization of isoprene on $TiCl_4-Al(iso-Bu)_3$ catalyst is shown to be equal to $\sim 2\%$.