

© 1992 г. Е. П. Смирнов, И. В. Егорова, М. А. Еремеева

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА НА МЕТАЛХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСАХ НА НОСИТЕЛЯХ

Изучена кинетика полимеризации изопрена из газовой фазы на металхлоридных (ионы титана (IV) и ванадия (V)) комплексах на носителях. Установлен нестационарный характер кинетики полимеризации.

Высокие начальные и меньшие (на ~1 порядок) стационарные скорости объясняны с позиций диффузионно-стереических факторов. Показана независимость скорости полимеризации от химической природы твердых веществ – углеродных (алмаз, технический углерод) и силикатных (аэросил). На основе данных ИК-спектроскопии обсуждаются структурные особенности синтезированного на поверхности полизопрена.

Полимеризация мономеров диенового ряда, в частности изопрена, в присутствии твердого наполнителя и на его поверхности еще недостаточно изучена, хотя и является перспективным методом создания композиционных материалов.

В научной литературе имеются работы, посвященные полимеризации изопрена на изначально активной поверхности носителя, например каолинита [1–5], а также на поверхности, модифицированной галогенидом переходного металла [6–8]. Группа авторов, описывающих полимеризацию изопрена в адсорбционном слое на каолините, считает, что она происходит по катионному механизму на кислотных бренстедовских центрах [3, 4]. В продукте выделяется растворимая и нерастворимая фракции. На наличие разных фракций в полимере указывают данные работы [6] по полимеризации изопрена на аэросиле, обработанном парами $TiCl_4$.

Цель настоящей работы – изучение кинетики процесса полимеризации изопрена на поверхности твердых веществ разной химической природы, в котором каталитически активными являются титан- и ванадийхлоридные группы.

Использовали высокодисперсные образцы технического углерода (П-234), алмаза (АСМ-0,3/0) и аэросила (А-175) с удельной поверхностью соответственно 106, 40 и 175 m^2/g . Эксперименту предшествовало вакуумирование образцов ($p_{\text{ост}} \sim 4-9$ Па) при $T \sim 470$ К в течение 1 ч.

Формирование каталитической системы (синтез металхлоридных комплексов на поверхности) осуществляли в вакуумной установке с кварцевыми пружинными весами обработкой дисперсных материалов парами тетрахлорида титана или окситрихлорида ванадия обычно при температуре ~ 400 К с последующим удалением избытка реагента и продукта реакции (HCl). Концентрации ионов титана(IV) и ванадия(V) на поверхности соответствовали в среднем монослойному заполнению и составляли около 2 мкмоль/ m^2 . Молекулярная конфигурация хемосорбированных титанхлоридных комплексов приблизительно соответствовала схеме $\begin{array}{c} \diagup \\ TiCl_2 \end{array}$. После охлаждения до требуемой температуры полимеризации в реакционный объем напускали пары изопрена. Кинетику процесса фиксировали гравиметрически с помощью катетометра.

Типичные кинетические кривые накопления полизопрена, приведены на рис. 1. Максимальный выход полимера достигает, например, на аэросиле, 50 мас.%. На рис. 2 представлены данные об изменении скорости полимеризации в ходе процесса. Видно, что во времени процесс можно разделить на две основные стадии – начальную и стационарную. Начальные скорости на ~1 порядок выше стационарных как на углеродной, так

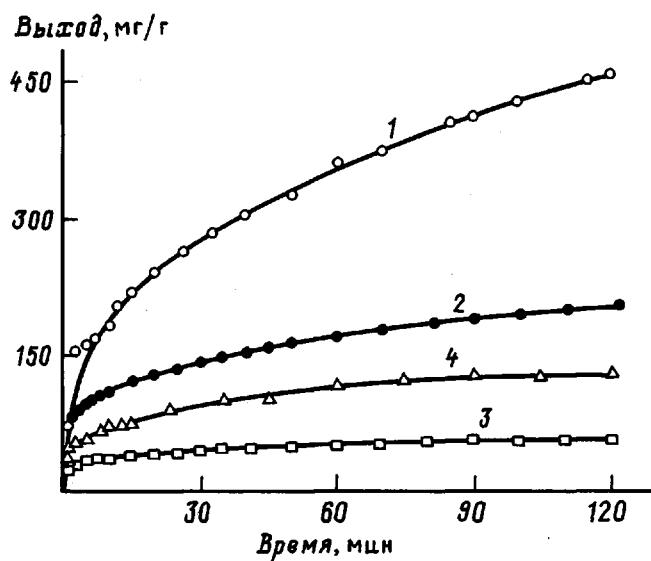


Рис. 1. Кинетические кривые накопления полиизопрена на модифицированной поверхности твердых веществ. Здесь и на рис. 2: 1, 4 - аэросил, 2 - технический углерод, 3 - алмаз. 1-3 - поверхность, модифицированная титанхлоридами, 4 - ванадийоксихлоридным комплексами

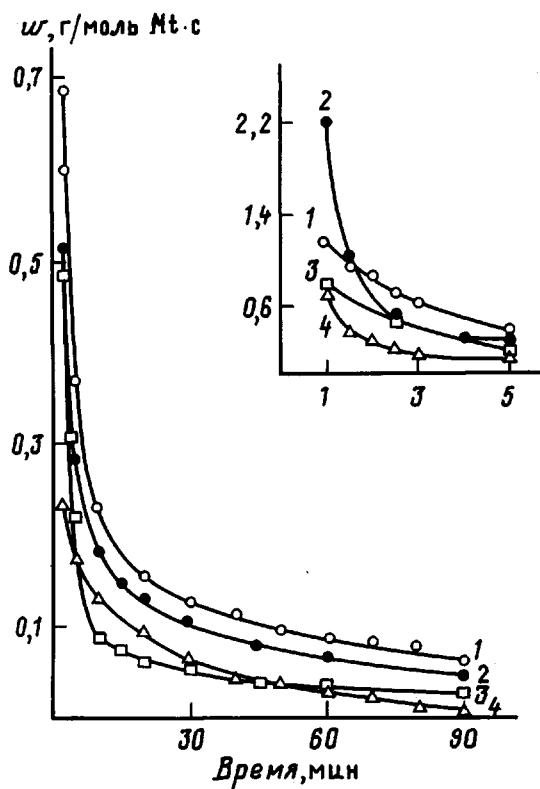


Рис. 2. Временные зависимости скорости полимеризации изопрена на модифицированной поверхности твердых веществ

и на оксидной поверхности. Важно отметить, что кинетические кривые и временные зависимости скорости полимеризации, приведенные к единичной концентрации ионов переходного металла, сближаются для всех изучавшихся материалов, указывая на отсутствие влияния химической природы подложки.

В предположении, что на одну металлхлоридную группировку (один активный центр) приходится одна растущая цепь полизопрена, было рассчитано число звеньев мономера в цепи, которое меняется от нескольких единиц до полутора-двух десятков. Следует учитывать, что найденные величины являются эффективными, т. е. рассчитаны в предположении, что полимеризация одинаково протекает на всех активных центрах. В действительности же наличие на исходной твердой поверхности кислородсодержащих групп разной химической природы [9] дает основание считать, что активные центры полимеризации также могут отличаться по активности и что, следовательно, полимерные цепочки будут по длине существенно разными. Однако даже с учетом этого видно, что, как и в случае каолинита [4], говорить можно скорее об олигомеризации, чем о полимеризации изопрена, поскольку расчетная ММ не превышает 2000.

На основании расчетных данных можно оценить «толщину» полимерного слоя на твердой частице. В зависимости от условий и глубины полимеризации она составляет 20–100 Å.

С учетом изложенного выше можно вернуться к рассмотрению кинетических кривых накопления полизопрена. Установлено, что число звеньев, соединившихся в цепь до перехода от $w_{\text{нач}}$ до $w_{\text{ст}}$, составляет обычно 5–7. Таким образом, начальный период дает до 40–50% от массы полизопрена, образовавшегося за время наблюдения за реакцией (2 ч). Можно предположить, что $w_{\text{нач}}$ соответствует истинной скорости полимеризации изопрена; уменьшение скорости с ростом количества образовавшегося полимера связано с диффузионно-стериическими факторами, ограничивающими проникновение молекул изопрена к активным центрам поверхности. При полимеризации изопрена на каолините [3] перегиб на кинетических кривых полимеризации (около 2% к массе каолинита) объясняют завершением формирования сетчатой структуры полимера. В нашем случае этот переход, по-видимому, связан с завершением образования полизопрена в области монослойного заполнения поверхности твердого вещества [8]. Установлено, что часть полизопрена не удается удалить растворением; соотношение нерастворимой и растворимой фракций на образцах технического углерода и аэросила колеблется в пределах 55–65 мас.% (обработка толуолом при комнатной температуре 21 день). Видна определенная корреляция между этой величиной и количеством полизопрена, образовавшегося на начальной стадии процесса.

На рис. 3 представлены ИК-спектры (регистрацию проводили на фурье-спектрометре IFS-113) образцов, полученных после полимеризации изопрена непосредственно на дисперсном бромиде калия в условиях, аналогичных рассмотренным выше. В спектре выделяются сильные полосы поглощения с максимумами при $\nu=1377$, 1462, 2870, 2928, 2957 см^{-1} деформационных и валентных колебаний C–H-связей, характерных для полизопрена. Полоса высокой интенсивности 1620 см^{-1} (валентные колебания двойной связи C=C) по сравнению с полосой 1377 см^{-1} и само значение волнового числа, близкое к характерному для сопряженных систем (1610 см^{-1}), свидетельствуют о высокой степени ненасыщенности полизопрена. Интенсивная полоса при $\nu=890 \text{ см}^{-1}$ указывает на присутствие 3,4-формы полизопрена, как и рефлекс при 775 см^{-1} . Другие крайне слабые спектральные проявления в области 800–1200 см^{-1} позволяют говорить о присутствии в синтезированном полизопрене некоторого количества 1,4-транс-структур: это плечи вблизи 850 и 980 см^{-1} , а также сла-

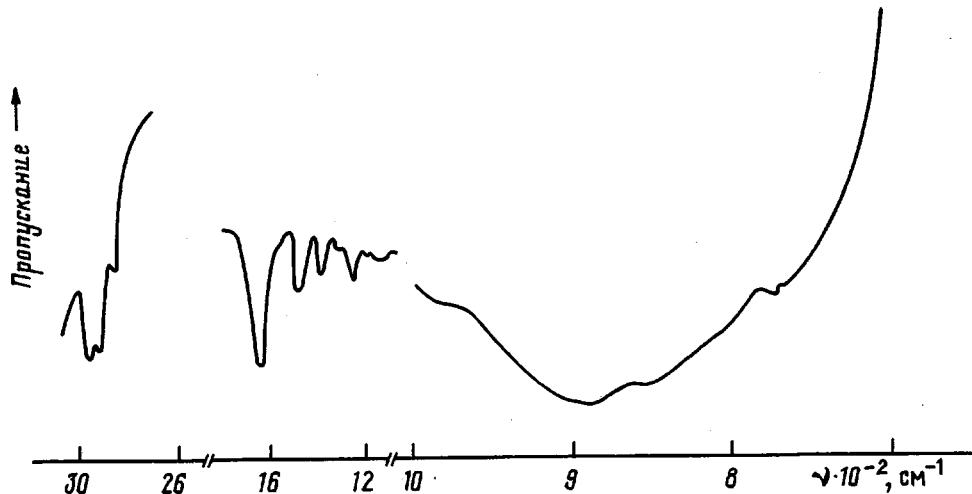


Рис. 3. ИК-спектры образца полизопрена, синтезированного на поверхности дисперсного КBr с титанхлоридными комплексами

бая полоса в области 1150 см^{-1} . В спектрах также присутствуют некоторые признаки возможности протекания процесса циклизации. Это полоса при $\nu=1244 \text{ см}^{-1}$ и смещение на 20 см^{-1} в сторону больших волновых чисел полосы 2870 см^{-1} .

Близкая спектральная картина получена и для полизопрена (растворимой фракции), синтезированного на аэросиле, в микроструктуре которого также отмечается наличие 3,4-звеньев. Разница заключается в существенно меньшей интенсивности полосы поглощения двойных связей относительно полос 1379 и 1458 см^{-1} , свидетельствуя о более заметном присутствии циклических структур. Образование этих структур можно отнести за счет протекания вторичных процессов изомеризации и циклизации, с легкостью происходящих в полизопрене под действием компонентов катализатора, в частности хлоридов переходных металлов [10], особенно при отделении растворимой фракции кипячением в бензole при 353 К . Неискаженность первичных структур (наличие двойных связей) полизопрена на аэросиле подтверждается данными бромирования последнего. Для образца, содержащего 36% полизопрена на аэросиле, соотношение $\text{Br} : \text{C}_5\text{H}_8$ составляет $1,64$, что соответствует степени ненасыщенности 80% от максимальной возможной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hawthorne D. G., Hodgkin J. H., Loft B. C., Solomon D. H. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1974. V. 8. № 3. P. 649.
2. Hawthorne D. G., Solomon D. H. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1974. V. 8. № 3. P. 659.
3. Полушкин В. А., Динер В. А., Зеленер З. Ф., Локутцевский В. А., Якутин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2098.
4. Чешевой В. Н., Динер В. А., Полушкин В. А., Зеленер З. Ф., Якутин В. И. // Тез. докл. IV Моск. конф. по орган. химии и технологии. М., 1985. С. 145.
5. Литвиненко М. Л., Динер В. А., Полушкин В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 16.
6. Нельсон К. В., Иконицкий И. В., Рыжиков В. А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1970. Т. 12. № 1. С. 80.
7. Егорова И. В., Смирнов Е. П., Краснобрыжий А. В., Разин А. А. // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. по полизопрену. М., 1987. С. 6.
8. Егорова И. В., Смирнов Е. П. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 1669.
9. Егорова И. В., Смирнов Е. П. // Коллоид. журн. 1988. Т. 50. № 2. С. 359.
10. Кропачева Е. Н., Долгоплоск Б. А., Ермакова И. И., Жучихина Г. И. // Каучук и резина. 1981. № 1. С. 9.

Технологический институт,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
08.07.91