

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА В ХОДЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

© 1993 г. С. В. Бубнова, Е. П. Пискарева, В. К. Васильев, В. А. Кормер

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева,
198035 Санкт-Петербург, Гансальская ул., 1

Поступила в редакцию 16.04.92 г.

При полимеризации изопрена при 20°C под влиянием каталитической системы $NdCl_3 \times 3(iso\text{-}PrOH\text{-}iso\text{-}Bu_3Al)$ с помощью кинетического и радиохимического методов оценено число активных центров, составляющих 14 - 16 мол. % от Nd. Показано, что основной реакцией ограничения цепи является передача на мономер; роль передачи цепи на алюминийорганический компонент незначительна до глубины конверсии 30%. Повышение температуры полимеризации до 50°C не приводит к уменьшению числа активных центров, что указывает на их высокую термодинамическую стабильность. С ростом температуры не меняется и величина относительной константы передачи цепи на мономер.

Ранее установлено, что полимеризация диенов в присутствии катализаторов на основе редкоземельных элементов протекает по механизму "живых" цепей, рост которых нарушается главным образом реакциями переноса на мономер и алюминийорганические соединения [1, 2]. Однако до сих пор не рассматривалась роль температуры процесса, которая может оказывать сложное влияние не только на стабильность активных центров роста, но и на реакции, лежащие в основе формирования полимерной цепи.

Цель настоящей работы – исследование кинетики полимеризации и молекулярных характеристик полизопрена, синтезируемого при различных температурах в присутствии катализатора на основе хлористого неодима.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию осуществляли в атмосфере сухого очищенного аргона в стеклянных дилатометрах в среде изопентана. Катализатор готовили из комплекса хлористого неодима с изопропиловым спиртом и триизобутилалюминия (ТИБА), молярное отношение компонентов в готовом катализаторе 1 : 3 : 3. Исходные концентрации изопрена M_0 и катализатора I_0 в реакторе составляли 1.0 и 1.4×10^{-2} моль/л соответственно.

В качестве ограничителя роста полимерной цепи использовали дигибутилалюминийгидрид (ДИБАГ), который вводили в реакционный раствор до введения катализатора; концентрация ДИБАГ в реакторе составляла 2.8×10^{-3} моль/л.

В работе применяли использованный нами ранее кинетический метод [1], основанный на изучении зависимости скорости и среднечислен-

ной степени полимеризации P_n от продолжительности процесса. Параметры ММР полизопрена определяли на гель-хроматографе "Waters-200", калиброванном по стандартным образцам ПС; растворитель – толуол.

Использовали также распространенный способ введения радиоактивной метки в полимерную цепь с помощью радиоактивного ингибитора – метилового спирта, меченного тритием по гидроксильному водороду. Основанием для проведения работ с применением радиоактивного CH_3OT послужили литературные данные о способности к алкоголизу связей лантаноид–углерод [3, 4]. Корректность применения этого метода для исследования реакций полимеризации под влиянием редкоземельных катализаторов доказана в работах [5, 6]. Последовательная обработка полизопрена катализатором и CH_3OT или катализатором, содержащим $Al(iso\text{-}C_4^{14}H_9)_3$, не привела к появлению в полимере радиоактивных меток. Полное протекание реакций алкоголиза связей металл–углерод происходило уже в течение первых 10 мин. Кинетический изотопный эффект водорода не наблюдался. Радиоактивность полимера измеряли методом жидкостной сцинтиляции ("Beckman-250").

При ингибировании полимеризации радиоактивным метанолом была получена зависимость, характеризующая изменение числа связей металл–углерод в ходе опыта, поставленного без введения ДИБАГ (рис. 1). Количество центров роста I^* , определенное экстраполяцией данной зависимости к нулевой конверсии мономера, составляет около 14 мол. % от исходного неодима.

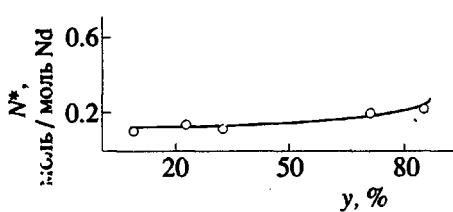


Рис. 1. Зависимость количества металлуглеродных связей в полимеризующейся системе от выхода полимера (опыт 1).

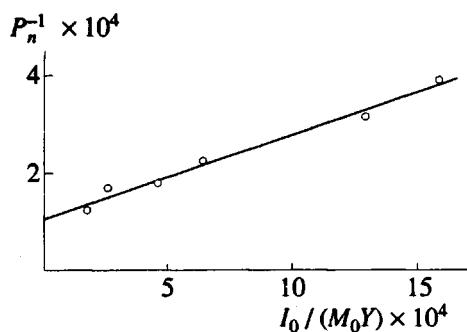


Рис. 2. Зависимость среднечисленной степени полимеризации от конверсии изопрена (опыт 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что к концу полимеризации среднечисленная и средневесовая ММ полизопрена возрастают в 2 - 3 раза, вместе с тем существенно увеличивается общее число цепей N в полимеризующейся системе.

Согласно работе [7] данный случай может описываться уравнением, связывающим среднечисленную степень полимеризации изопрена с выходом полимера Y

$$P_n^{-1} = \frac{I^*}{M_0 Y} + \frac{k_n^m}{k_p},$$

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики полимеров и некоторые результаты радиохимического метода исследования (опыт 1)

Y, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_z \times 10^{-3}$	K	N	N^*
					моль цепей	моль Nd
9	180	710	1700	3.9	0.24	0.13
11	215	750	1600	3.5	0.24	-
22	310	1000	2100	3.2	0.34	0.15
32	370	1200	2200	3.2	0.41	0.14
57	400	1200	2300	3.0	0.68	-
71	510	1500	2600	2.9	0.66	0.23
85	520	1500	2700	2.9	0.78	0.28

где k_p и k_n^m – константы скорости роста и передачи цепи с участием мономера или агента, убывающего с той же скоростью, что и мономер.

Для рассматриваемого опыта (табл. 1) зависимость $P_n^{-1} = f(\frac{I^*}{M_0 Y})$ представляет собой

прямую линию, тангенс угла наклона которой численно равен доле центров роста макромолекул, в данном случае 0.16 (рис. 2). Таким образом, доли активных центров, найденные двумя независимыми методами – радиохимическим (0.14) и кинетическим (0.16), сопоставимы по величине. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат (рис. 2), определяет значение относительной константы переноса k_n^m/k_p , равное 1.1×10^{-4} .

В работе [1] было высказано предположение, что ограничение роста макромолекул в данном случае происходит в основном за счет передачи на мономер. Сопоставление результатов радиохимического и кинетического методов исследования (рис. 1, табл. 1) подтверждает, что вклад реакций переноса цепи на алюминийорганические соединения, входящие в состав катализатора, в формирование макромолекул при 20°C несуществен почти до 30% конверсии изопрена (количество связей металл–углерод, приходящихся на 1 моль лантаноида, не превышает долю активных центров полимеризации). Заметное увеличение количества связей металл–углерод наблюдается лишь к концу процесса. При использовании радиоактивного стоппера число цепей, меченых тритием, определяется суммой $N^* = I^* + N^{Al}$, где N^{Al} – цепи, появившиеся за счет переноса на алюминийорганические соединения. Приняв значение доли активных центров $I^* = 0.16$ (определенное кинетическим методом), нашли величину N^{Al} при конверсии изопрена 71 и 85%, оказавшуюся равной 0.07 и 0.12 моль/моль Nd соответственно.

Таким образом, перенос на алюминийорганические соединения приводит к увеличению числа цепей в системе не более, чем на 10 - 15% при четырехкратном росте общего количества макромолекул за счет передачи на мономер. Расчет концентрации ТИБА в реакторе, необходимой для обеспечения такой передачи цепи, проведенный с помощью известного уравнения [8] и при использовании определенного для аналогичного случая значения константы передачи цепи на ТИБА $k_n^m/k_p = 0.02$ [1] показывает, что в полимеризующейся системе должно находиться около 3 молей ТИБА на 1 моль Nd, что вполне соответствует условиям приготовления катализитического комплекса.

Данные о влиянии температуры на процесс полимеризации показывают (табл. 2, рис. 3), что зависимость P_n от конверсии изопрена представляет собой прямую, на которую ложатся экспериментальные данные при 20 и 50°C.

Это свидетельствует о неизменности числа центров роста, а следовательно, их термической стабильности и постоянстве величины относительной константы переноса цепи на мономер в исследуемом интервале температур.

Для выяснения влияния реакции переноса цепи с участием алюминийорганических соединений на ММР полимеров при различных температурах в систему вводили определенное количество ДИБАГ, являющегося эффективным регулятором ММ (относительная константа переноса на ДИБАГ при 20°C составляет 0.16 [1]). В этом случае по ходу полимеризации происходит накопление полимерных цепей с низкой ММ, что хорошо

Таблица 2. Влияние температуры полимеризации на молекулярные характеристики полизопрена (опыт 2)

$Y, \%$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_z \times 10^{-3}$	K	$N, \text{моль цепей}/\text{моль Nd}$
Температура 20°C					
11	160	620	1400	3.9	0.33
29	240	950	1900	4.0	0.58
43	300	1200	2200	4.0	0.68
76	380	1200	2300	3.2	0.95
93	460	1400	2400	3.0	0.96
Температура 50°C					
28	315	1100	2000	3.5	0.43
43	300	1100	2000	3.7	0.69
80	360	1300	2400	3.6	1.06
90	380	1200	2400	3.2	1.13

Таблица 3. Влияние температуры полимеризации на молекулярные характеристики полимера, синтезированного в присутствии ДИБАГ (опыт 3)

$Y, \%$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_z \times 10^{-3}$	K	$N, \text{моль цепей}/\text{моль Nd}$
Температура 20°					
9	175	700	1900	4.0	0.2
16	115	750	2100	6.2	0.7
49	120	840	2300	7.0	1.9
75	120	940	2500	7.8	3.0
93	93	970	2700	10.4	4.7
Температура 50°					
11	83	710	2300	8.6	0.6
27	72	680	2700	9.4	1.8
49	62	640	2400	10.3	3.8
72	54	720	2600	13.3	6.3
86	55	750	2700	13.6	7.4
94	49	670	2300	13.7	9.1

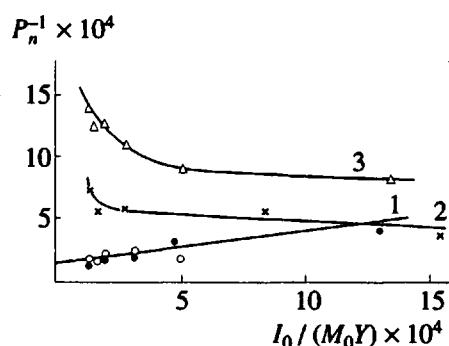


Рис. 3. Влияние температуры на зависимость среднечисленной степени полимеризации от конверсии изопрена (опыты 2 и 3): 1 – 20 и 50°C; 2 – 20°C в присутствии ДИБАГ; 3 – 50°C в присутствии ДИБАГ.

видно при сравнении данных табл. 2 и 3. Общее число молекул, образовавшихся к концу процесса в опыте, проведенном при 20°C, в ~5 раз превышает число цепей, образующихся в отсутствии регулятора (табл. 2), а индекс полидисперсности полизопрена возрастает с 3 до 10.

Повышение температуры полимеризации приводит к еще более выраженному эффекту реакций переноса. По ходу процесса происходит существенное снижение среднечисленной и средневесовой ММ (табл. 3). Число макромолекул, образовавшихся к концу реакций, в ~2 раза превышает их количество в опыте, проведенном при 20°C с той же концентрацией ДИБАГ в системе, а индекс полидисперсности возрастает до 14.

Характер изменения среднечисленной степени полимеризации с конверсией (рис. 3, кривая 3) аналогичен зависимости, полученной при 20°C (рис. 3, кривая 2). Наилучшая сходимость теоретических расчетов с экспериментальными данными достигается при использовании значения относительной константы переноса на ДИБАГ, равного 0.25. Это значение, конечно, носит оценочный характер, поскольку рассчитано в предположении, что работает весь введенный ДИБАГ. Отсутствие данных об изменении константы ассоциации ДИБАГ при увеличении температуры не позволило найти истинное значение k_n/k_p .

Приведенные результаты косвенно свидетельствуют о том, что активные центры полимеризации диенов под влиянием Nd-содержащих катализаторов характеризуются высокой термодинамической стабильностью. При повышении температуры полимеризации до 50°C не происходит распад связей металл–углерод, что существенным образом отличает исследуемую систему от катализаторов на основе других переходных металлов, в частности Ti, Ni.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бодрова В.С., Пискарева Е.П., Бубнова С.В., Кормер В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2301.
2. Kormer V.A., Lobach M.I., Bubnova S.V., Poletaeva I.A., Skuratov K.D. // Kaut. und. Gummi Kunst. 1991. V. 44. N. 6. P. 522.
3. Greco A., Bertolini G., Cesco S. // Inorgan. Chim. Acta. 1977. V. 21. P. 245.
4. Watson R.E., Freeman A.J. // Phys. Rev. 1967. V. 156. N. 2. P. 251.
5. Бубнова С.В., Твердова А.И., Васильев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1374.
6. Pan En-li, Zhong Chong Chong-Qi, Xie Demin, Ou-yano Jun // Acta Chim. Sinica. 1982. V. 40. N. 4.
7. Litt M., Szwarc M. // J. Polym. Sci. 1960. V. 42. N. 139. P. 159.
8. Nanda V.S., Jain S.C. // Eur. Polym. J. 1970. V. 6. N. 12. P. 1605.

The Influence of Temperature on Transfer Reactions in the Process of Isoprene Polymerization under the Action of Rare Earth Catalysts

S. V. Bubnova, E. P. Piskareva, V. K. Vasil'ev, and V. A. Kormer

Lebedev Institute of Synthetic Rubber, Gapsal'skaya Ul. 1, St. Petersburg, 198035

Abstract – For isoprene polymerization at 20°C under the influence of catalytic system $\text{NdCl}_3 \cdot 3(\text{iso-PrOH-iso-Bu}_3\text{Al})$, the number of active centers was estimated by kinetic and radiochemical methods. The estimate gave the value 14 - 16 mol % of Nd. It was shown that the dominant chain termination reaction is the transfer to the monomer, the role of transfer to the organoaluminum component being negligible until the degree of conversion is less than 30%. Increasing the polymerization temperature to 50°C does not decrease the number of active centers, which indicates their high thermal stability, nor does an increase in the temperature change the relative constant of chain transfer to the monomer.