

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1995, том 37, № 1, с. 5 - 10

СИНТЕЗ
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.315.2

ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА В УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА КАУЧУКА СКИ-3 И РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПОВ ИНГИБИРОВАНИЯ РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ

© 1995 г. В. А. Васильев, В. А. Дроздов, В. А. Кормер

Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева
198035 Санкт-Петербург, Гапсальская ул., 1

Поступила в редакцию 25.01.94 г.

На основании экспериментальных данных и представлений о механизме полимеризационных процессов установлена природа активных центров олигомеризации изопрена в условиях синтеза каучука СКИ-3 и разработаны принципы ингибирования реакций олигомеризации с использованием органических окислителей – производных бензохинона.

Известно, что выход индивидуальных олигомерных углеводородов и их суммарное количество в зависимости от относительного содержания основных компонентов катализатора на основе тетрахлорида титана (**ТХТ**) и триизобутилалюминия (**ТИБА**) при полимеризации изопрена проходит через максимум при молярном отношении $Al : Ti = 1.5 - 1.8$, т.е. в условиях, когда образование высокомолекулярного полизопрена практически прекращается (рис. 1). Содержание тримеров изопрена сопоставимо с содержанием димеров.

Поскольку максимальные выходы полимера и олигомеров изопрена наблюдаются при различном составе катализатора, несомненно, что образование этих продуктов происходит на разных активных центрах. Если полимеризация изопрена протекает на активных центрах, включающих β -треххлористый титан, то образованию димеров и тримеров изопрена, по-видимому, способствует переход Ti^{3+} в более восстановленную форму или алкилирование трихлорида титана [1].

Для повышения избирательности катализатора в сторону образования высокомолекулярного цис-1,4-полизопрена необходимо было изучить реакции, лежащие в основе образования активных центров олигомеризации, и разработать условия ингибирования этих процессов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При отношениях ТИБА к ТХТ, близких к эквимолярному, ответственной за образование олигомеров изопрена является твердая фаза катализатора. Характерно, что активность осадка в реакциях олигомеризации после отделения растворимых соединений значительно ниже активности неразделенного катализатора, а суммарные выходы олигомеров под влиянием разделенных фаз и исходной суспензии неадекватны (табл. 1).

Таким образом, растворимые составляющие катализатора оказывают активирующе действие на олигомеризацию изопрена под влиянием твердой фазы. Вместе с тем при значительном избытке ТИБА ($Al : Ti = 1.5$) соединения, находящиеся в жидкой фазе катализатора, также вызывают олигомеризацию изопрена, причем их активность в этом случае сопоставима с активностью неразделенной суспензии.

Активные центры олигомеризации изопрена сохраняют реакционную способность в течение длительного времени (рис. 2), в то же время зависимость выхода полимера при $TIBA : TXT > 1$ описывается кривой с насыщением при неполной конверсии изопрена. Эти данные свидетельствуют о том, что олигомеры изопрена дезактивируют активные центры полимеризации. Ингибиру-

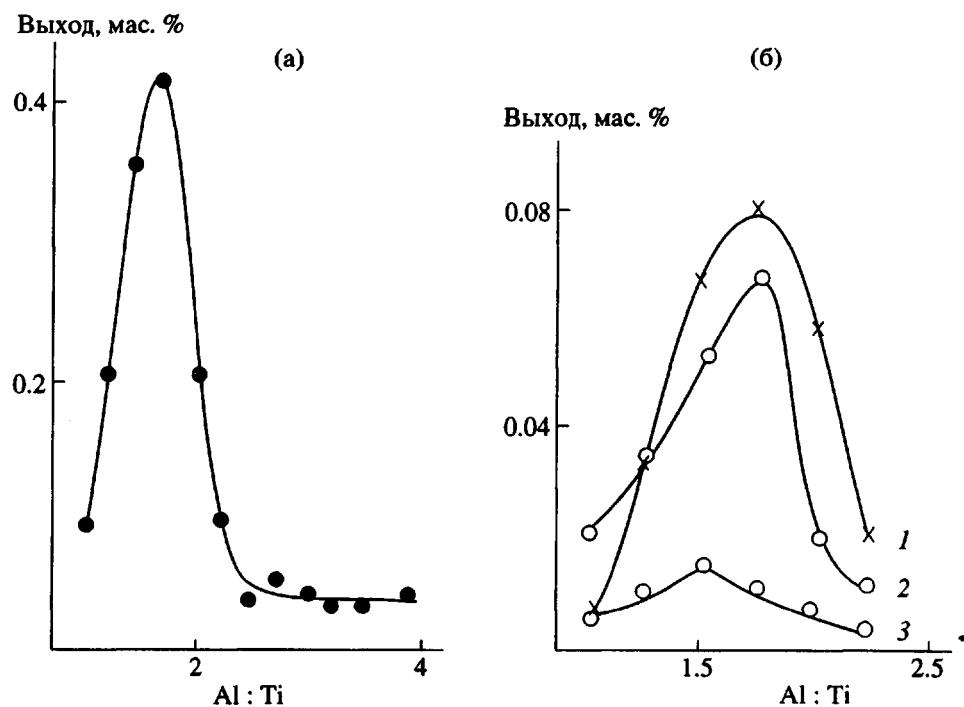


Рис. 1. Выход олигомеров изопрена в зависимости от молярного отношения $\text{Al} : \text{Ti}$. Катализатор: ТХТ-ТИБА-ДФЭ, ДФЭ : ТИБА = 0.3 : 1 (моли), температура приготовления -20°C . Полимеризация: 20°C , $[i\text{-C}_5\text{H}_8] = 1.5$ моль/л, $[\text{Ti}] = 1.5 \times 10^{-3}$ моль/л; а – суммарное количество олигомеров, б – сумма тримеров (2) и содержание линейных димеров Δ_2 (1) и $\Delta_3 + \Delta_4$ (3): Δ_2 – 2,6-диметилоктатриен-1,3,6; Δ_3 – 2,7-диметилоктатриен-1,3,6; Δ_4 – 3,6-диметилоктатриен-1,3,6.

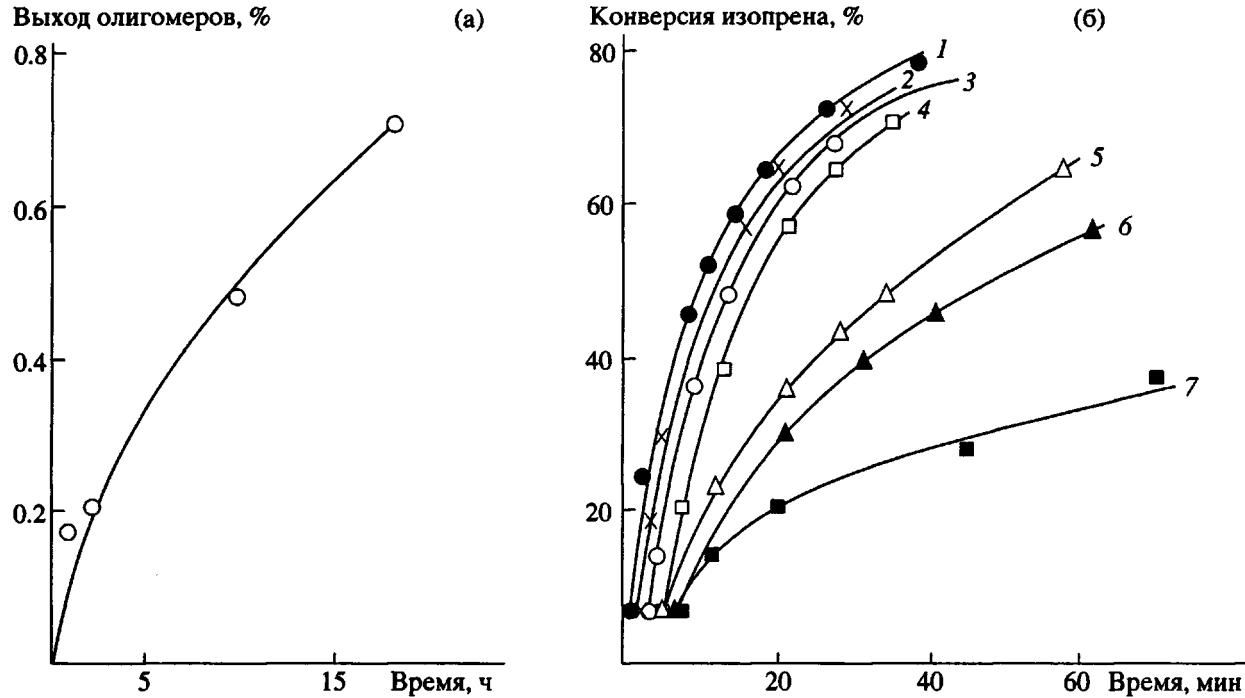


Рис. 2. Кинетика образования олигомеров (а) и полимеризации изопрена в присутствии фракций димеров (20°C). а: олигомеры – димеры + тримеры; б: содержание димеров 0 (1); 0.01 (2); 0.05 (3); 0.14 (4); 0.60 (5); 1.10 (6) и 5.00 мас. % к изопрепу (7). $[i\text{-C}_5\text{H}_8] = 1.5$ моль/л, катализатор ТИБА-ТХТ, $\text{AlTi} = 1.04$ (а) и 1.0 (б); $[\text{Ti}] = 3.0 \times 10^{-3}$ моль/л.

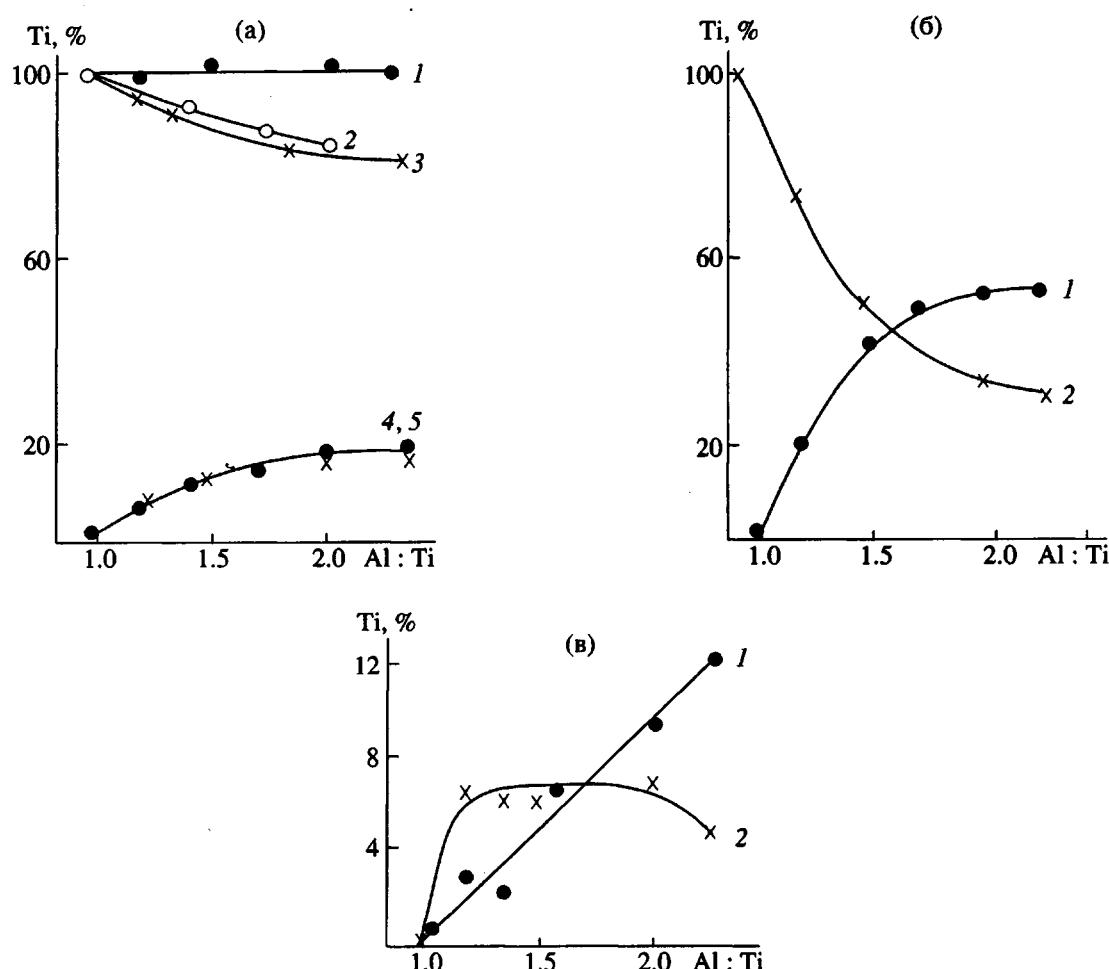


Рис. 3. Содержание двух- и трехвалентного титана в продуктах взаимодействия ТХТ и ТИБА (-20°C). а – исходная суспензия: $\text{Ti}^{2+} + \text{Ti}^{3+}$ (1); Ti^{3+} (2, 3); Ti^{2+} 4, 5; б – Ti^{3+} : в жидкой фазе (1), в твердой фазе (2); в – Ti^{2+} : в жидкой фазе (1), в твердой фазе (2).

ющее влияние димеров изопрена на процесс полимеризации подтверждается данными рис. 2.

Количество двухвалентного титана в продуктах взаимодействия ТИБА и ТХТ возрастает от 1 до 16% при изменении отношения $\text{Al} : \text{Ti}$ в интервале (1.0 : 1) - (2.2 : 1) (рис. 3). Остальной титан находится в трехвалентном состоянии. Соединения двух- и трехвалентного титана обнаружены как в твердой, так и в жидкой фазах катализатора. Количество растворимых соединений Ti^{2+} нарастает с увеличением отношения $\text{Al} : \text{Ti}$, тогда как содержание Ti^{2+} в осадке достигает 7% от общего содержания титана при $\text{Al} : \text{Ti} = 1.2$ и далее остается неизменным. По данным спектров ПМР, в жидкой фазе катализатора при $\text{Al} : \text{Ti} \leq 1.5$ присутствует только одно алюминийорганическое соединение – диизобутилалюминийхлорид, который дает сигнал 0.38 млн^{-1} по отношению к тетраметилсилану (метиленовые протоны). При более высоких отношениях появляется новый сигнал $\delta = 0.28 - 0.22 \text{ млн}^{-1}$ от метиленовых протонов ТИБА [2]. С этими данными хорошо коррелируются ре-

зультаты расчета материального баланса, выполненные с учетом валентного состояния титана (табл. 2). Если нерастворимые соединения титана отнести к TiCl_2 и TiCl_3 , а растворимые – к ти-

Таблица 1. Образование олигомеров изопрена под влиянием суспензии катализатора и его разделенных фаз (Катализатор: ТХТ-ТИБА-ДФЭ*, ДФЭ : ТИБА = 0.3 (моли); температура приготовления -20°C ; полимеризация: 20°C , $[i\text{-C}_5\text{H}_8] = 1.5$ моль/л, $[\text{Ti}] = 1.5 \times 10^{-3}$ моль/л)

Катализатор	Содержание олигомеров (% к изопрену) при $\text{Al} : \text{Ti}$			
	1.03	1.05	1.65	2.30
Исходная суспензия	0.12	0.14	0.12	0.32
Твердая фаза	0.07	0.07	0.06	–
Жидкая фаза	–	0.01	0.01	0.12
Твердая фаза + + жидк. фаза	–	0.15	0.12	–

* Дифениловый эфир.

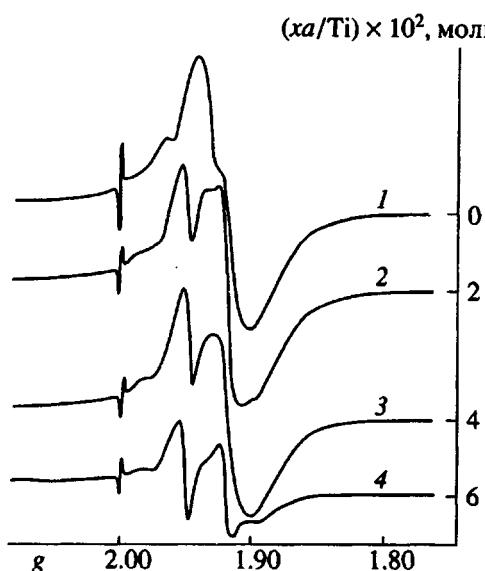


Рис. 4. Спектры ЭПР катализатора при $Al : Ti = 1.04$ до и после введения хлоранила ($-20^\circ C$); содержание хлоранила 0 (1), 2 (2), 4 (3) и 6 мол. % к титану (4).

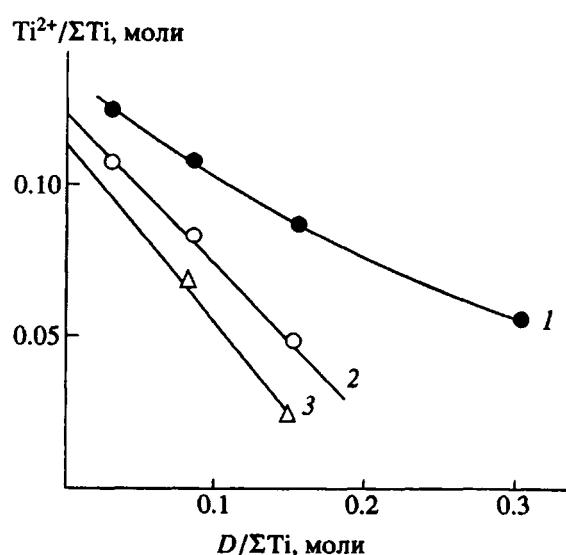


Рис. 5. Окисление Ti^{2+} ($-20^\circ C$, 30 мин) *n*-бензохиноном (1); тетраметил-*n*-бензохиноном (2) и тетрахлор-*n*-бензохиноном (3).

танорганическим соединениям – $RTiCl$ и $RTiCl_2$ (где R – *i*- C_4H_9), то часть хлор-ионов, не связанная с титаном, точно соответствует количеству введенного алюминия при $Al : Ti = 1.0 - 1.65$. В области более высоких значений $Al : Ti$ это соответствие нарушается и указывает на присутствие непрореагированного ТИБА.

В работе [3] установлена катализическая активность органических соединений трехвалентного титана в реакциях олигомеризации изопре-

на. Вместе с тем наличие прямой корреляции между выходом олигомеров (рис. 1) и содержанием в катализаторе двуххлористого титана (рис. 3) свидетельствует о его участии в этих реакциях. Для оценки реакционной способности $TiCl_2$ последний был выделен из комплекса Натта ($TiCl_2 \cdot AlCl_3 \cdot$ толуол) путем извлечения хлористого алюминия дифениловым эфиром [4]. Установлено (табл. 3), что под влиянием $TiCl_2$ образуются те же димеры изопрена, что и в присутствии катализатора ТИБА–ТХТ. Выход олигомерных

Таблица 2. Состав катализатора при различных отношениях, рассчитанный по данным элементного анализа* и ПМР ($-20^\circ C$, 30 мин)

Состав исходной смеси, ммоли	Ti ³⁺ , ммоль		Ti ²⁺ , ммоль		Всего найдено, %	Cl в соединениях титана, мг-экв		Молярное соотношение Cl : Al (по материальному балансу)	Непрореагировавший ТИБА, %	
	ж. ф.	тв. ф.	ж. ф.	тв. ф.		ж. ф.	тв. ф.		по материалному балансу	по данным ПМР
TXT	ТИБА	ТИБА : TXT								
2.54	2.54	1.00	0.01	2.51	0.01	Сл.	99.6	0.03	7.58	1.00
2.54	3.40	1.35	0.49	1.76	0.06	0.16	97.2	1.04	5.61	1.03
3.12	4.68	1.50	1.28	1.53	0.21	0.20	103.2	2.76	4.97	1.01
2.54	4.19	1.65	1.09	1.09	0.18	0.18	100.0	2.36	3.63	1.00
2.54	4.57	1.80	1.22	0.94	0.21	0.17	100.0	2.65	3.16	0.95
3.12	6.24	2.00	1.58	1.03	0.29	0.22	100.0	3.46	3.54	0.88
2.54	5.72	2.25	1.27	0.73	0.31	0.11	95.2	2.86	2.42	0.85

Примечание. TXT = ТИБА = 0.5 моль/л; ж. ф. и тв. ф. – жидкая и твердая фазы соответственно.

* Общий титан определялся калориметрически, двухвалентный титан – по количеству водорода в результате гидролиза, трехвалентный титан – по реакции с трехвалентным железом.

Таблица 3. Образование димеров изопрена под влиянием $TiCl_2$ и систем на его основе ($[i-C_5H_8] = 2.0$ моль/л; $i-C_5H_8/Ti = 200$ моль; температура $20^\circ C$, продолжительность 22 ч, растворитель изопентан)

Сокатализатор	Сокатализатор : $TiCl_2$ (моля)	Содержание димеров, мас. % к изопрену			
		D_1	D_2	$D_3 + D_4$	D_{1-4}
—	—	0.05	0.41	0.16	0.62
ТИБА	9 : 1	—	0.93	0.02	0.95
	1 : 1	0.49	1.01	—	1.50
ДИБАХ	10 : 1	0.04	1.24	—	1.28
	0.5 : 1	—	0.10	0.09	0.19
Хлоранил					

Таблица 4. Влияние хлоранила на валентное состояние титана в катализаторе ($[ТИБА] = [TXT] = 0.5$ моль/л; [хлоранил] = 0.07 моль/л; температура $20^\circ C$)

Отношение компонент катализатора, моля	Содержание титана различной валентности, %											
	Ti^{2+}			Ti^{3+}			Ti^{4+}			исх.	ж. ф.	тв. ф.
	исх.	ж. ф.	тв. ф.	исх.	ж. ф.	тв. ф.	исх.	ж. ф.	тв. ф.			
Al : Ti	хинон : Ti											
1.1	—	5.1	—	—	94.9	—	—	—	—	—	—	—
	0.15	1.1	—	—	98.4	—	—	0.5	—	—	—	—
1.5	—	9.3	2.4	7.0	90.7	21.0	70.6	—	—	—	—	—
	0.10	—	—	3.1	—	11.4	89.5	—	—	—	—	—
2.0	—	11.3	—	—	88.7	—	—	—	—	—	—	—
	0.40	2.8	—	—	97.2	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Исх. – исходная суспензия катализатора.

продуктов увеличивается в 2 - 3 раза при добавлении к $TiCl_2$ дигибутилалюминийхлориду, в то время как ТИБА оказывает влияние в основном на селективность олигомеризации.

Полученные данные о природе активных центров олигомеризации изопрена определили направление поиска ингибиторов этих реакций среди соединений электроноакцепторного характера. Эффективными ингибиторами оказались, в частности, производные бензохинона, которые являются типичными π -акцепторами электронов. Как следует из табл. 4, хлоранил избирательно окисляет Ti^{2+} до Ti^{3+} как в твердой, так и в жидкой фазах катализатора, а растворимые соединения Ti^{3+} при этом частично переходят в твердую фазу без изменения валентности.

Реакции хлоранила с катализатором находят отражение в спектрах ЭПР: сигнал с $g = 1.932$, приписанный изобутилтитандихлориду, в катализаторе при введении хлоранила исчезает и вместо него появляется сигнал с $g = 1.948$ образующегося нерастворимого аддукта (рис. 4).

Данные табл. 4 и рис. 4 дают основание предполагать одновременное протекание реакций хи-

нонов с двуххлористым титаном и титанорганическими соединениями, приводящих к образованию гидрохиноновых производных титана.

Эффективность хинонов в реакциях окисления двухвалентного титана не коррелирует с величинами окислительно-восстановительных потенциалов систем хинон-гидрохинон или с зависимостью сродства к электрону от природы заместителей. В ряду тетраметил-*n*-бензохинон, *n*-бензохинон, тетрахлор-*n*-бензохинон оба замещенных хинона более реакционноспособны (рис. 5). Каждую аномалию, по-видимому, следует отнести за счет большей склонности *n*-бензохинона к взаимодействию с алюминийорганической компонентой катализатора [5]. Вместе с тем все хиноны реагируют с алюминийалками практически мгновенно, и наши попытки оценить кинетику реакции хлоранила и бензохинона с дигибутилалюминийхлоридом оказались безуспешными.

Возможность ингибирования реакций олигомеризации изопрена и повышения скорости полимеризации изопрена при использовании органических окислителей создает предпосылки

получения высокоактивного катализатора при избытке ТИБА, т.е. в условиях гарантированного отсутствия в полимеризационной системе катионоактивных инициаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дроздов В.А. Дис. ... канд. хим. наук. Л.; М., 1981. С. 131.

2. Сергеев Н.М. Спектроскопия ЯМР. М.: МГУ, 1981. С. 66.
3. Гузман Л.М., Адров О.И., Сальникова Л.В., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 2. С. 355.
4. Smith J.H., Perry D.C. // J. Polym. Sci. A-1. 1969. № 7. P. 707.
5. Florjanczyk Z., Kuran W., Pasynkiewich A.S., Krasnicka A. // J. Organomet. Chem. 1978. V. 145. № 1. P. 21.

Nature of Active Centers of Isoprene Oligomerization under Conditions of Synthesis of SKI-3 Rubber. Development of Principles of Inhibition of Oligomerization

V. A. Vasil'ev, V. A. Drozdov, and V. A. Kormer

*Lebedev Research Institute of Synthetic Rubber,
ul. Gapsal'skaya 1, St. Petersburg, 198035 Russia*

Abstract – The nature of active centers of isoprene oligomerization under the conditions of synthesis of SKI-3 rubber was established on the basis of experimental results in terms of the mechanism of polymerization. The principles of inhibition of oligomerization using organic oxidizers, derivatives of benzoquinone were developed.