

УДК 541.64.547(315+256.1)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ СОЛЬ КОБАЛЬТА-ДИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙХЛОРИД-ВОДА

© 1996 г. Л. В. Смирнова, И. Н. Тихомирова, Е. Н. Кропачева, В. Л. Золотарев

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

Поступила в редакцию 20.02.95 г.

Изучено влияние температуры выдержки раствора воды в толуоле в интервале +20 ... –78°C на растворимость полибутадиена, образующегося под действием каталитической системы нафтенат кобальта–дизобутилалюминийхлорид–вода. Показана возможность получения стереорегулярного полибутадиена (95–97% 1,4-цик-звеньев), практически полностью растворимого в толуоле, в отсутствие органических электронодонорных соединений. Методом ПМР-спектроскопии зарегистрировано изменение интенсивности сигнала протонов воды, растворенной в дейтеротолуоле, при понижении температуры и высказано предположение о влиянии ассоциатов воды на вторичные процессы катионного типа в полимерных цепях. В выбранных для получения безгелевого полибутадиена условиях исследовано влияние параметров процесса на активность каталитической системы соль кобальта–дизобутилалюминийхлорид–вода.

Координационно-ионная полимеризация бутадиена под действием каталитических систем, содержащих соли органических кислот или комплексные соединения кобальта, алкилалюминийхлориды и воду, подробно изучена для случая формирования катализатора при комнатной температуре. Как правило полимеризация сопровождается побочными реакциями образования нерастворимой в толуоле фракции полибутадиена (ПБ) за счет катионных процессов с участием двойных связей полимерных цепей. Протеканию последних способствует присутствие в системе воды. Вместе с тем вода является необходимым компонентом кобальтсодержащей координационно-ионной каталитической системы для образования высокомолекулярного ПБ.

Катионные процессы в подобных системах обычно ингибируют введением таких электронодонорных соединений, как простые эфиры, амины, фосфины и др. Однако эти соединения понижают содержание 1,4-цик-звеньев за счет увеличения количества в ПБ 1,2-звеньев, а также уменьшают скорость полимеризации мономера и ММ полимера [1]. Можно было ожидать, что с понижением температуры исходного раствора воды в углеводородном растворителе будет изменяться ее строение и активность в катионных процессах катализаторов типа $R_2AlCl(RAlCl_2)-H_2O$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили в среде очищенного высущенного азота или в вакууме (остаточное давление 0.7–1.3 Па) в условиях, исключающих попадание неучтенной воды, по общепринятым для работы с металлоорганическими соединениями методикам. Для приготовления катализатора использовали нафтенат кобальта производства ПО "Азот", а также дизобутилалюминийхлорид (ДИБАХ) производства ПО "ТехноРОЗ" с атомным соотношением Cl : Al = 1.05–1.10. Толуольные растворы соли кобальта перед использованием подвергали азеотропной осушки. Концентрация исходных растворов соли кобальта и ДИБАХ составляла 0.0030–0.010 и 0.100–0.300 моль/л соответственно. Воду в реакционную смесь вводили с растворителем. Требуемое содержание воды в полимеризуемой смеси создавали путем смешения рассчитанных объемов высущенного толуола и толуола, насыщенного водой в отсутствие кислорода воздуха. Концентрацию воды в растворе толуола контролировали методом ГЖХ с использованием хроматографа "ЛХМ-80", носитель хемосорб, газ-носитель гелий, детектор катарометр. Бутадиен сушили оксидом алюминия и перед использованием переиспаряли над бутилитием.

Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах, загрузку которых осуществляли на цельнопаянной вакуумной системе. Введение компонентов проводили следующим образом: смешивали мономер, рассчитанные количества

Зависимость содержания не растворимой в толуоле фракции ПБ, полученного под действием катализитической системы нафтенат кобальта-ДИБАХ-вода, от температуры приготовления катализатора [2]. ([соль Со] = 1.7×10^{-4} моль/л, $[H_2O] = 0.00125\text{--}0.00130$ моль/л, соль Со : H_2O : ДИБАХ = 1 : 7.5 : 100 (моли), $[C_4H_6] = 10$ мас. %, температура полимеризации $20^\circ C$)

Опыт, №	Температура приготовления раствора воды в толуоле, $^\circ C$	Температура введения ДИБАХ и соли Со, $^\circ C$	Время полимеризации, мин	Выход ПБ, %	Содержание нерастворимого ПБ, мас. %	Последовательность введения компонентов
1	20	20	30	63.9	0.15	C_4H_6 , толуол- H_2O , ДИБАХ, соль Со
2	20	20	60	69.0	>0.5	То же
3	20	20	15	36.3	0.16	$Toluol-H_2O$, ДИБАХ, соль Со, C_4H_6
4	20	20	30	58.2	0.13	То же
5	0	0	15	32.6	>0.5	C_4H_6 , толуол- H_2O , ДИБАХ, соль Со
6	0	0	50	67.1	0.20	То же
7*	0	0	15	26.3	0.31	»
8*	0	0	30	39.3	0.19	»
9	-8	-8	15	42.1	0.01	C_4H_6 , толуол- H_2O , соль Со, ДИБАХ
10	-14	-14	20	47.7	0.06	C_4H_6 , толуол- H_2O , ДИБАХ, соль Со
11	-14	-14	30	81.5	0.01	То же
12	-14	-14	20	63.2	0.02	C_4H_6 , толуол- H_2O , соль Со, ДИБАХ
13	-14	-14	30	99.9	0.02	$Toluol-H_2O$, соль Со, ДИБАХ, C_4H_6
14	-30	-30	30	85.8	0.02	C_4H_6 , толуол- H_2O , ДИБАХ, соль Со
15	-78	-16	30	78.0	0.02	То же
16	-14	0	30	38.8	0.02	»
17	-30	0	20	20.8	0.06	»
18	-78	0	40	36.2	0.02	»

* [соль Со] = 10^{-4} моль/л.

высушенного толуола и толуола, содержащего воду, и термостатировали полученный раствор при требуемой температуре ($+20 \dots -78^\circ C$). Затем вводили толуольные растворы металлосодержащих компонентов катализатора (в отдельных опытах мономер добавляли после соли кобальта и ДИБАХ), ампулы запаивали. Далее нагревали раствор до требуемой температуры ($20 \dots 30^\circ C$) и проводили полимеризацию. Процесс обрывали добавлением изопропилового спирта, ПБ стабилизировали антиоксидантом 2,2'-метилен-бис-4-метил-6-трет-бутилфенолом (НГ-2246) и после выделения водой или спиртом сушили в вакууме при $40^\circ C$.

Содержание нерастворимой фракции ПБ определяли путем фильтрования толуольного раствора полимера через высушеннную до постоянного веса металлическую сетку № 008.

Спектры ПМР растворов воды в дейтеротолуоле регистрировали на спектрометре "Bruker HX-90" (90 МГц), в качестве внутреннего стандарта использовали сигнал протонов толуола, находящегося в виде примеси (1%) в дейтеротолуоле¹. Ампулы

в резонаторе спектрометра охлаждали продувкой паров жидкого азота с точностью $\pm 2^\circ C$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение влияния температуры выдержки раствора воды в толуоле при приготовлении катализатора полимеризации бутадиена, состоящего из соли кобальта, ДИБАХ и воды, на содержание не растворимой в толуоле фракции ПБ осуществляли в интервале $+20 \dots -78^\circ C$. В случае приготовления и выдержки раствора воды в органическом растворителе при температуре 20 и $0^\circ C$ полученные образцы ПБ характеризовались нестабильным содержанием не растворимого в толуоле полимера от 0.1 до более 0.5 мас. % (таблица, опыты 1–8). Содержание не растворимого в толуоле ПБ не зависело от степени конверсии мономера и последовательности введения компонентов.

При понижении температуры раствора воды до $-8 \dots -78^\circ C$ содержание нерастворимой фракции ПБ уменьшалось до сотых долей процента (опыты 9–18). Следует отметить, что если раствор воды был выдержан при $T \leq -14^\circ C$, а затем

¹ Авторы выражают благодарность Г.П. Кондратенкову за регистрацию спектров ПМР.

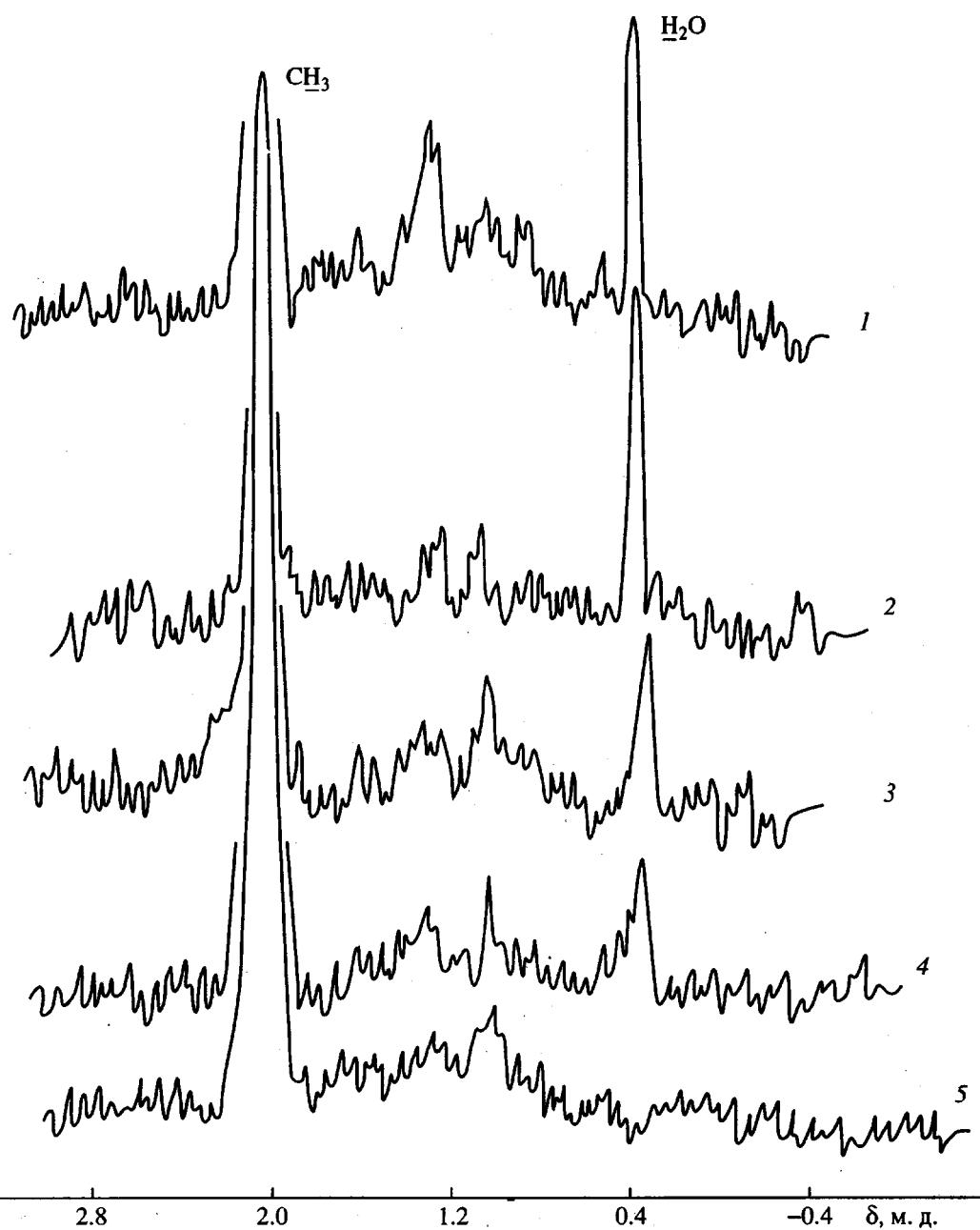


Рис. 1. Спектры ПМР воды в толуоле- d_8 , содержащем примесь толуола- d_8 , при 20 (1); 0 (2); -14 (3); -20 (4); -30 ... -78°C (5); $[\text{H}_2\text{O}] = 0.008$ моль/л.

температура была в течение 10 мин повышена до 0°C и далее были введены толуольные растворы ДИБАХ и нафтената кобальта, то полученный ПБ также характеризовался низким содержанием нерастворимой фракции (опыты 16–18).

Для выяснения изменения состояния воды в углеводородном растворе при охлаждении были зарегистрированы спектры ПМР растворов воды в дейтеротолуоле- d_8 и $-d_3$ при различной температуре. Концентрация воды в толуоле- d_8 составляла 0.008 моль/л. В случае приготовления раствора воды с концентрацией 0.001 моль/л использовали

толуол- d_3 для более точного определения величины хим. сдвига сигналов протонов воды. В спектрах ПМР растворов воды в дейтеротолуоле при 20°C нами был зарегистрирован синглет $\delta = 0.35 \pm 0.02$ м. д. (рис. 1). При охлаждении дейтеротолуольных растворов воды от комнатной температуры до -20°C интенсивность синглета $\delta = 0.35$ м. д. постепенно убывала и сигнал полностью исчезал при -25 ... -30°C (рис. 1 и 2). После нагревания интенсивность сигнала восстанавливалась. При наличии в насыщенном водой дейтеротолуольном растворе нерастворенной капельной воды

наряду с сигналом δ 0.35 м. д. в спектре ПМР появлялся сигнал δ 5.28 м. д.

Известно, что в спектре ПМР жидкой воды присутствует сигнал в области δ 5 м. д., соответствующий ассоциатам, а в парах при низком давлении хим. сдвиг протонов мономерной формы воды равен 0 м. д. При изучении спектров ПМР раствора воды в смеси фреонов (CDF_3 , CDF_2Cl и $CDFCl_2$ при соотношении 2 : 4 : 1) сигнал протонов δ 0.2 ± 0.05 м. д. был отнесен к мономерной форме воды [3].

Можно предположить, что растворенная в толуоле вода (δ 0.35 м. д.) находится в виде смеси мономерной формы и низкомолекулярных ассоциатов (H_2O_n), где $n \geq 1$. Уменьшение интенсивности сигнала δ 0.35 м. д. при охлаждении растворов воды в толуоле вызвано укрупнением ассоциатов вплоть до образования кристаллических структур. В работе [4] были изучены фазовые переходы растворенных в углеводородном растворителе линейных молекул спиртов (метанола, этанола) в циклические при изменении концентрации спирта в растворе. Аналогичные превращения возможны в углеводородном растворе воды при понижении температуры. Таким образом, рассмотрение спектров ПМР растворов воды в толуоле позволяет заключить, что при температуре около $-20^{\circ}C$ свободные протоны воды практически отсутствуют (рис. 2, кривая 2).

Известно, что взаимодействие компонентов кобальтсодержащих катализаторов (соли или комплексного соединения кобальта и диалкилалюминийхлорида) независимо от природы соединения кобальта протекает через стадию образования хлористого кобальта [5]. В работе [6] на примере винилбутилового эфира показано, что не только диалкилалюминийхлорид, но и $CoCl_2$ в присутствии сокатализатора вызывает полимеризацию. Катионные процессы могут происходить с высокой активностью при $-78^{\circ}C$. Однако в условиях низкотемпературного формирования координационно-ионного "кобальтового" катализатора ни под влиянием ДИБАХ, ни под действием образующего в качестве промежуточного соединения хлористого кобальта возникновения катионных центров, как следует из полученных результатов, не наблюдается.

Таким образом, показана возможность получения практически безгелевого ПБ с высоким содержанием 1,4-цикло-звеньев (95–97%) в отсутствие органических электронодонорных соединений (эфириров, аминов и т.д.).

При понижении температуры приготовления углеводородного раствора воды наблюдалось увеличение скорости полимеризации бутадиена, причем резкое увеличение происходило в интервале 0 ... $-30^{\circ}C$ (рис. 3).

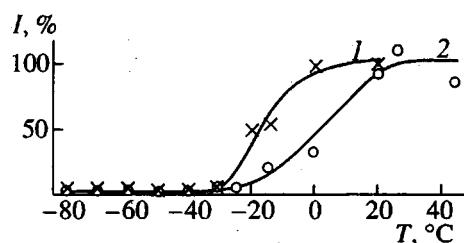


Рис. 2. Изменение интенсивности I сигнала протонов воды в дейтеротолуоле в спектрах ПМР при различной температуре. Исходная концентрация воды в толуоле 0.008 (1) и 0.001 моль/л (2).

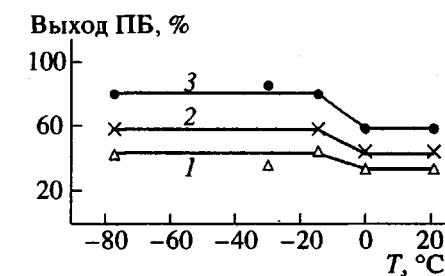


Рис. 3. Влияние температуры приготовления раствора воды в толуоле и взаимодействия компонентов катализитической системы на активность системы. $[Соль Co] = 1.7 \times 10^{-4}$ моль/л; $[C_4H_6] = 10$ мас. %; $[H_2O] = 0.0013$ моль/л (0.0027 мас. %); $Al : Co = 100$; последовательность введения компонентов: C_4H_6 , толуол– H_2O , ДИБАХ, соль Co; температура полимеризации $20^{\circ}C$; продолжительность полимеризации 15 (1), 20 (2) и 30 мин (3).

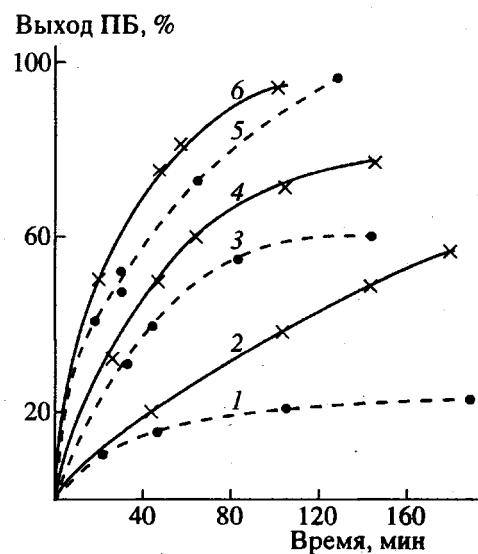


Рис. 4. Влияние продолжительности взаимодействия компонентов при $-14^{\circ}C$ на активность катализитической системы нафтенат кобальта–диизобутилалюминийхлорид–вода при концентрации соли кобальта 3×10^{-5} (1, 2); 4.5×10^{-5} (3, 4); 6×10^{-5} моль/л (5, 6); продолжительность взаимодействия компонентов 5 (1, 3, 5) и 40 мин (2, 4, 6); $Al : Co = 100$; $[H_2O] = 0.0012$ моль/л (0.0025 мас. %); последовательность введения компонентов: C_4H_6 , толуол– H_2O , соль Co, ДИБАХ; температура полимеризации $30^{\circ}C$.

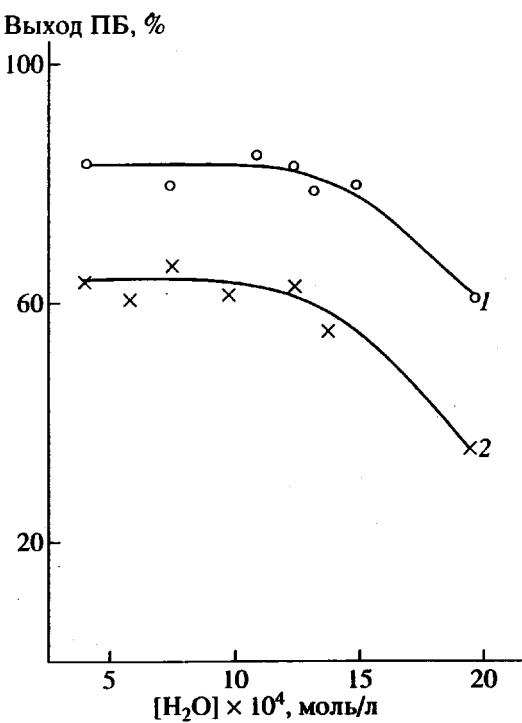


Рис. 5. Влияние концентрации воды при различной концентрации соли кобальта на активность катализитической системы нафтенат кобальта–диизобутилалюминийхлорид; последовательность введения компонентов: C_4H_6 , толуол – H_2O , соль Co, ДИБАХ. Al : Co = 100, температура приготовления катализатора –14°C, $[C_4H_6] = 10$ мас. %. 1 – [соль Co] = 1.7×10^{-4} моль/л, $T = 20^\circ\text{C}$, продолжительность полимеризации 30 мин; 2 – [соль Co] = 5×10^{-5} моль/л, $T = 30^\circ\text{C}$, продолжительность полимеризации 90 мин.

Далее в условиях, оптимальных для ингибирования катионных процессов (температура приготовления раствора воды –14°C), было изучено влияние на скорость процесса концентрации соли кобальта и воды, а также продолжительности взаимодействия соли кобальта и ДИБАХ.

На рис. 4 представлена зависимость активности катализитической системы нафтенат кобальта–ДИБАХ–вода при различных концентрациях соли кобальта (кривые 1, 3, 5). Увеличение продолжительности взаимодействия соли кобальта и диалкилалюминийхлорида при –14°C после запайивания ампул от 5 до 40 мин приводило к повышению скорости полимеризации при 20°C (рис. 4, кривые 2, 4, 6). Специальными опытами

было установлено, что при –14°C за время введения компонентов и их взаимодействия полимер не образовывался. С повышением концентрации соли кобальта влияние продолжительности взаимодействия металлоксодержащих компонентов при –14°C на скорость убывало (рис. 4), а при концентрации соли $c \geq 9 \times 10^{-5}$ моль/л отсутствовало. Независимо от продолжительности реакции компонентов полученный ПБ содержал 95–97% 1,4-циклоизопентенов.

Было изучено влияние концентрации воды на активность кобальтсодержащей катализитической системы при полимеризации бутадиена. Из кривых, приведенных на рис. 5, следует, что активность системы практически не изменялась при изменении концентрации воды от 2.4×10^{-4} до 1.45×10^{-3} моль/л (0.0005–0.0030 мас. %), а при увеличении количества воды выше указанного – убывала.

Обнаруженные закономерности при полимеризации бутадиена под действием кобальтсодержащей катализитической системы позволяют заключить, что низкотемпературная выдержка раствора воды в толуоле дает возможность не только устранить протекание катионных процессов образования не растворимой в толуоле фракции ПБ, но и повысить активность системы. В отличие от экстремальной зависимости активности процесса от концентрации воды в условиях приготовления раствора воды при 20°C, при низкотемпературной выдержке раствора воды активность процесса полимеризации не зависела от концентрации воды вплоть до 1.45×10^{-3} моль/л, а при дальнейшем увеличении концентрации уменьшалась.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Туров Б.С. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1966.
2. Пат. 2005725 С 1. С 08 F 36/06; С 08 F 4/70. Россия. 1992.
3. Голубев Н.С. // Хим. физика. 1983. № 1. Т. 2. С. 42.
4. Потапов А.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 956.
5. Porri L., Carbonaro A. // Makromol. Chem. 1963. B. 60. S. 236.
6. Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А., Выдрина Т.К., Алферов А.К. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152. № 6. С. 1374.

**Butadiene Polymerization under the Conditions of Low-Temperature
Interaction between Components of the Cobalt Salt-Diisobutylaluminum
Chloride-Water Catalytic System**

L. V. Smirnova, I. N. Tikhomirova, E. N. Kropacheva, and V. L. Zolotarev

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

Abstract—The solubility of polybutadiene formed in the cobalt naphthenate-diisobutylaluminum chloride-water catalytic system was studied as a function of the temperature of preparation of the water-toluene mixture, which was varied in the +20°C ...–78°C interval. It is demonstrated that stereoregular polybutadiene, containing 95–97% 1,4-*cis*-units and virtually completely soluble in toluene, can be obtained in the absence of organic electron-donor compounds. ^1H NMR spectra show that the intensity of the signal from water protons dissolved in deuterated toluene changes with decreasing temperature. It is suggested that water associates may form that affect secondary processes of the cationic type in the polymer chains. Conditions were selected for the gel-free polybutadiene synthesis, and the effect of the process parameters on the activity of cobalt naphthenate-diisobutylaluminum chloride-water catalytic system was studied.