

УДК 541(64+127).547(315.2+25)

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $TiCl_2Cl_2$ -ДИАЛКИЛМАГНИЙ<sup>1</sup>

© 1999 г. Ю. Б. Монаков, И. Р. Муллагалиев, Н. Х. Минченкова,  
И. А. Ионова, Е. А. Глухов

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук  
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 11.01.99 г.  
Принята в печать 18.03.99 г.

Изучена полимеризация бутадиена в толуоле при 25°C на катализаторской системе  $TiCl_2Cl_2-(n-C_4H_9)Mg(iso-C_8H_{17})$ . Максимум активности соответствует соотношению  $Mg : Ti = 1.0$ . Полимер содержит 67% 1,4-цис-, 18% 1,4-транс- и 15% 1,2-звеньев. Определены кинетические параметры полимеризации, которые свидетельствуют о заметном влиянии органического производного непереходного металла не только на образование, но и функционирование активных центров.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что при полимеризации сопряженных диенов на металлокомплексных катализаторах Циглера–Натта в зависимости от природы переходного металла образуются полимеры с разной стереорегулярностью. К проявлению различной стереоспецифичности способны и катализитические системы на основе одного и того же металла за счет изменения (регулирования) его валентного состояния, лигандного окружения, условий формирования катализатора и полимеризации [1]. Немаловажное значение для активности, стабильности и других рабочих параметров катализитического комплекса имеет и природа сокатализатора – металлоорганического соединения непереходного металла, его содержание в реакционной среде, а также способ введения [2]. Наиболее широко используемыми сокатализаторами являются алкильные производные алюминия. В то же время представляют интерес органические производные других непереходных металлов, в первую очередь магния. Последнее, несомненно, связано с появлением высокоактивных нанесенных катализаторов полимеризации олефинов [3]. Имеются попытки использовать их и для получения полидиенов [4]. При этом отмечено влияние магниевой компоненты катализитического комплекса на активность и стереоспецифичность последнего.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33437).

но нет данных как о реакционной способности активных центров, так и об их количестве.

В настоящей работе рассмотрены некоторые закономерности полимеризации бутадиена на катализаторской системе  $TiCl_2Cl_2-(n-C_4H_9)Mg(iso-C_8H_{17})$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Толуол квалификации х. ч. очищали по методам, обычным для циглеровской полимеризации. Бутадиен (99.8%) пропускали через колонки, заполненные KOH и молекулярными ситами 5 Å. Циклопентадиен (ЦПД) получали непосредственно перед использованием при термическом разложении дициклопентадиена. Полимеризацию бутадиена проводили в толуоле при 25°C в условиях, исключающих попадание в систему воздуха и влаги. Катализитическую систему готовили *in situ*, вводя в раствор бутадиена вначале диалкилмагний ( $MgRR'$ ), а затем титановый компонент<sup>2</sup>. Полимеры высаживали из толуольных растворов в 1%-ный раствор ионола в метаноле и сушили при 60°C в вакууме. Микроструктуру ПБ определяли на спектрометре "Specord M-80". Молекулярные характеристики полимеров получали методом ГПХ на приборе ХЖ-1302.

Кинетические параметры полимеризации (константу скорости реакции роста полимерной цепи  $k_p$ ,

<sup>2</sup> Магнийорганическое соединение и диiodдихлортитан представлены сотрудниками Воронежского филиала НИИСК В.С. Глуховым и Ю.А. Литвиным, за что авторы выражают им свою благодарность.



Рис. 1. Зависимость выхода (1) и микроструктуры (2–4) ПБ от соотношения компонентов катализатора  $TiI_2Cl_2-MgRR'$ : 2 – 1,4-циклические, 3 – 1,2-, 4 – 1,4-транс-звенья. Время полимеризации 1 ч,  $c_{Ti} = 3 \times 10^{-3}$ ,  $c_m = 1.0$  моль/л.

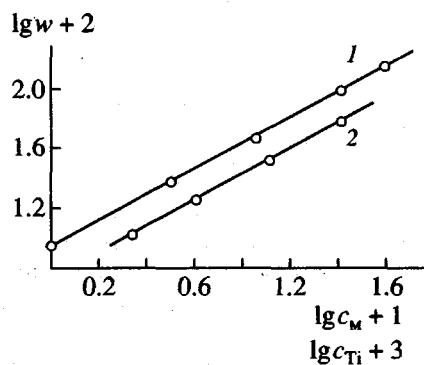


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации бутадиена под влиянием системы  $TiI_2Cl_2-MgRR'$  от концентрации мономера (1) и катализатора (2).  $c_{Ti} = 5 \times 10^{-3}$  (1),  $c_m = 1.0$  моль/л (2);  $Mg : Ti = 1.0$ .

и число активных центров  $c_a$ ) определяли методом ингибиции аналогично работе [5] и из зависимостей молекулярных масс ПБ от времени полимеризации [6].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты показали, что для катализической системы  $TiI_2Cl_2-MgRR'$  имеет место экстремальная зависимость микроструктуры ПБ и актив-

ности катализатора от соотношения его компонентов (рис. 1). Максимальный выход полимера наблюдается при  $Mg : Ti = 1.0$ . Продукт при этом содержит 67% 1,4-циклические, 18% 1,4-транс- и 15% 1,2-звеньев. Эти результаты близки данным по микроструктуре и оптимуму активности при полимеризации бутадиена и в присутствии комплексов на основе  $TiCl_4$  и  $Mg(\text{н}-C_4H_9)_2$  [7, 8]. В указанных работах показано, что при соотношении  $Mg : Ti = 1.0$  [7] или 1.5 [8] соответственно 98 или 96% титана находится в трехвалентном состоянии. Это связано, несомненно, с высокой алкилирующей способностью реактива Гриньяра. Отсюда можно предположить, что и в системе  $TiI_2Cl_2-MgRR'$  активными являются соединения  $Ti(III)$ .

Для титан-магниевой катализитической системы наблюдаются первые порядки реакции полимеризации по мономеру и катализатору (рис. 2), т.е.

$$w = k_p c_m c_a, \quad (1)$$

где  $w$  – скорость полимеризации,  $c_m$  – концентрация мономера,  $c_a$  – концентрация активных центров.

Кривые ГПХ полибутадиена, полученного в присутствии титан-магниевого катализитического комплекса, имеют мономодальные, относительно узкие пики. Это, вероятнее всего, свидетельствует об одном типе активных центров, которые в силу различных причин формируют цепи ПБ со смешанной микроструктурой.

В таблице приведены зависимости выхода ПБ и его молекулярных характеристик от времени полимеризации.

Как видно из таблицы, кинетика полимеризации бутадиена на изученной системе характеризуется быстрым начальным периодом как по выходу полимера, так и по его ММ. Полидисперсность ПБ практически не меняется до больших степеней конверсии мономера, в целом она невысока ( $M_w/M_n = 2$ ). Согласно работе [9], катализитический комплекс  $TiI_2Cl_2-AlR_3$  формирует ПБ, содержащий не менее 95% 1,4-циклических структур, максимальный выход полимера наблюдается при  $Al : Ti = 7$  (что значительно выше оптимального соотношения компонентов на рис. 1). Замена алюмоорганического сокатализатора в случае  $TiI_2Cl_2$  на диалкилмагний приводит к снижению выхода и изменению микроструктуры ПБ (рис. 1). Такая разница в поведении двух сравниваемых систем может быть связана как с разным числом активных центров, так и их различной природой (т.е. величиной  $k_p$ ). На последнее косвенно указывает весьма слабое ингибирующее действие трифенилfosfina (эффективного ингибитора полимеризации диенов в присутствии титан-алюминиево-

вых системах [9, 10]) на титан-магниевый комплекс.

В то же время другой катализический "яд" – ЦПД [5] понижает скорость полимеризации пропорционально содержанию в реакционной среде. На рис. 3 представлены зависимости начальных скоростей полимеризации от концентрации ЦПД для разных соотношений  $Mg : Ti$  в катализическом комплексе. Экстраполяция полученных линейных зависимостей к нулевой скорости полимеризации позволяет оценить количество ингибитора, соответствующее (согласно работе [5]) концентрации всех потенциальных активных центров  $c_a$ , из которых далее по уравнению (1) находили значение  $k_p$ . Независимость микроструктуры полученного ПБ от содержания введенного в полимеризационную систему ЦПД косвенно указывает на то, что основным результатом взаимодействия ингибитора с катализатором является блокирование активных центров без видоизменения их природы.

Было установлено, что изменение активности катализатора от соотношения компонентов ( $Mg : Ti$ ), как и в случае титан-алюминиевой системы [9], связано с вариацией числа активных центров, а не  $k_p$  (в изученном интервале соотношений, когда микроструктура полимера почти не меняется) – см. рис. 1 и 3. Оказалось, что в максимуме активности системы  $TiCl_2Cl_2-MgRR'$  катализически активными оказались 1.3% от всех атомов титана,  $k_p$  составляет  $\sim 3.3 \times 10^3$  л/моль мин. Таким образом, обе величины значительно ниже, чем в случае использования в этой системе  $AlR_3$  в качестве сокатализатора [9], где  $k_p$  равна (7–8) ×

Зависимость выхода и молекулярных характеристик ПБ от времени полимеризации  $\tau$  бутадиена на катализической системе  $TiCl_2Cl_2-MgRR'$  ( $c_{Ti} = 8 \times 10^{-3}$ ,  $c_m = 1.5$  моль/л,  $Mg : Ti = 1.0$ )

$\tau$ , мин	Выход, %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
1	21.2	37.5	19.2	2.0
2	44.3	39.0	20.4	1.9
3	55.5	41.5	20.6	2.0
4	58.3	42.1	22.7	1.9
10	62.5	46.5	23.8	2.0
15	65.1	52.5	26.7	2.0
20	66.2	56.4	27.8	2.0
30	67.6	–	–	–
60	72.2	60.7	28.4	2.1

$\times 10^3$  л/моль мин и активными являются около 2% атомов переходного металла.

Кинетические параметры полимеризации также находили, используя методики, предложенные в работе [6]. Так, строя графически зависимость  $w\tau/P_n$  от  $\tau$  (рис. 4), где  $P_n$  – среднечисленная степень полимеризации, находили  $c_a$ . Для приведенных условий  $c_a = 1.1\%$  от всех атомов переходного металла,  $k_p$  не превышает  $2.5 \times 10^3$  л/моль мин. Итак, кинетические параметры полимеризации бутадиена на катализической системе  $TiCl_2Cl_2-MgRR'$ , опре-

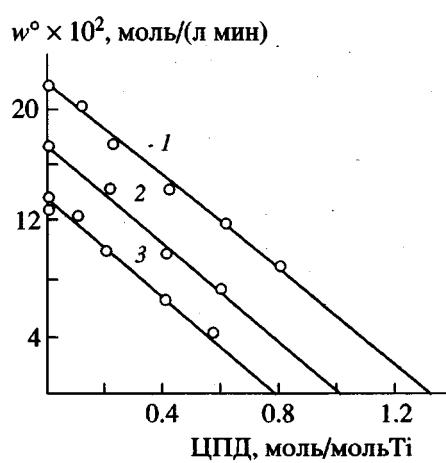


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации бутадиена на катализической системе  $TiCl_2Cl_2-MgRR'$  от количества введенного ЦПД.  $Mg : Ti = 1.0$  (1); 1.1 (2) и 1.2 (3).  $c_{Ti} = 5 \times 10^{-3}$ ,  $c_m = 1.0$  моль/л.

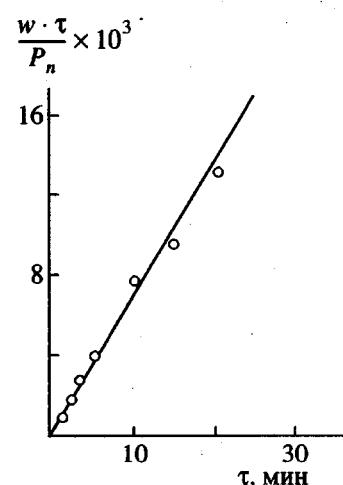


Рис. 4. Зависимость  $w\tau/P_n$  от времени полимеризации бутадиена на катализической системе  $TiCl_2Cl_2-MgRR'$ .  $c_{Ti} = 8 \times 10^{-3}$ ,  $c_m = 1.5$  моль/л;  $Mg : Ti = 1.0$ .

деленные двумя независимыми методами, имеют близкие значения, что свидетельствует о надежности их оценки. Использование магнийорганического соединения вместо алюмоорганического сокатализатора приводит к заметному уменьшению и  $c_a$  и  $k_p$ . Вероятно, этим можно объяснить большее содержание 1,4-транс-звеньев в ПБ для титан-магниевых комплексов по сравнению с титан-алюминиевыми.

Таким образом, разница в стереоспецифичности действия каталитических систем на основе  $TiI_2Cl_2$  с разными сокатализаторами обусловлена различной реакционной способностью активных центров, а отличие в активности – с изменением как  $k_p$ , так и  $c_a$ . Это является доказательством сильного влияния органического соединения непереходного металла не только на образование, но и на функционирование активных центров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boor J.J. Ziegler-Natta Catalysis and Polymerization. New York; San Francisco; London: Acad. Press, 1979.
2. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990.
3. Wilson S.E., Callender W.L., Job R.C. // Advances in Polyolefins. London: Plenum Press, 1987. P. 171.
4. Мушина Е.А., Гавриленко И.Ф., Бородина И.А., Тинякова Е.И., Антипов Е.М., Бондаренко Г.Н., Подольский Ю.Я., Фролов В.М., Габутдинов М.С., Кренцель Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 453.
5. Новикова Е.С., Климов А.П., Паренаго О.П., Фролов В.М., Исагулянц Г.В., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 5. С. 1126.
6. Козлов В.Г., Будтов В.П., Нефедьев К.В., Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 2. С. 411.
7. Gaylord N.G., Kossler I., Stolka M., Vodehnal J. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 9. P. 3969.
8. Erusalimski B.L., Wang Fo Sung., Kavunenko A.P. // J. Polym. Sci. 1961. V. 53. № 158. P. 27.
9. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Савельева И.Г., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 1. С. 50.
10. Монаков Ю.Б., Минченкова Н.Х., Рафиков С.Р. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 5. С. 1151.

### The Kinetic Parameters of Butadiene Polymerization Initiated by a $TiJ_2Cl_2$ -Dialkylmagnesium System

**Yu. B. Monakov, I. R. Mullagaliev, N. Kh. Minchenkova, I. A. Ionova, and E. A. Glukhov**

Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,  
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

**Abstract**—The kinetics of butadiene polymerization catalyzed by the  $TiJ_2Cl_2-(n-C_4H_9)Mg(iso-C_8H_{17})$  system was studied in toluene at 25°C. The maximal activity of the catalytic system was observed at a Mg : Ti molar ratio of 1.0. The resulting polymer contains 67% cis-1,4, 18% trans-1,4, and 15% 1,2 units. The kinetic parameters of the process provide evidence that the organic derivative of the nontransition metal affects not only the formation but also functioning of the active centers.