

УДК 541(127+64):547.315.2

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА ДИИОДХЛОРТИТАН-ТРИЭТИЛГАЛЛИЙ¹

© 2003 г. Ю. Б. Монаков*, И. Р. Муллагалиев*, Е. Ю. Харитонова*,
В. И. Брегадзе**, Л. М. Голубинская**

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

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейanova Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 17.09.2002 г.
Принята в печать 28.01.2003 г.

Исследована полимеризация бутадиена в толуоле при 25°C на катализитической системе $TiI_2Cl_2-Ga(C_2H_5)_3$. Определены кинетические параметры полимеризации и показано, что введение в катализатор на основе TiI_2Cl_2 галлийорганического соединения вместо традиционных алюминийорганических сокатализаторов влияет на стереоспецифичность и реакционную способность образующихся активных центров. Максимум активности соответствует соотношению $Ga : Ti = 3.0$, полимер характеризуется смешанной микроструктурой: 60% 1,4-транс-, 25% 1,4-цис- и 16% 1,2-звеньев.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в присутствии металлокомплексных катализаторов Циглера–Натта из сопряженных диенов можно получать высокостереорегулярные полимеры, причем их микроструктура в первую очередь будет зависеть от природы использованного переходного металла, его валентного состояния, лигандного окружения и т.п. [1, 2].

В то же время имеются данные, указывающие на заметное влияние природы органического соединения непереходного металла в циглеровских системах, его относительного количества, способа введения на выход и молекулярные характеристики полидиенов. В работе [3] показано, что при введении магнийорганического соединения в неодимовый катализитический комплекс вместо алюминийорганического происходит обращение его цис-стереоспецифичности действия и формируется 1,4-транс-полибутадиен. Аналогичный прием в случае катализатора, содержащего TiI_2Cl_2 , приводит к ПБ со смешанной микроструктурой с содержанием 1,4-цис-звеньев не более 67% [4].

Фиолетовые модификации $TiCl_3$ в сочетании с алюминийорганическим соединением (АОС) или диэтилцинком позволяют получать соответственно 1,4-транс- или 3,4-полизопрен [5, 6].

В настоящей работе рассматриваются кинетические закономерности полимеризации бутадиена на катализаторе TiI_2Cl_2 -триэтилгаллий в сравнении с известным цис-регулирующим комплексом на основе TiI_2Cl_2 и триизобутилалюминия (ТИБА) [7, 8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию бутадиена проводили в толуоле при 25°C в условиях, исключающих попадание в систему воздуха и влаги. Мономер и растворитель очищали по методам, обычным для циглеровской полимеризации. Катализатор готовили *in situ*, вводя в раствор бутадиена вначале триэтилгаллий ($GaEt_3$), а затем TiI_2Cl_2 (система I), либо при выбранной температуре смешивали компоненты катализитического комплекса (система II), выдерживали при перемешивании в течение определенного времени, затем катализатор вводили в реакционную смесь. Кинетические параметры полимеризации находили из временных и концентрационных зависимостей ММ полидиена, как в работе [9]. Микроструктуру ПБ определяли на

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-0333315) и Фонда поддержки научных школ (НШ-728.2003.3).

E-mail: monakov@anrb.ru (Монаков Юрий Борисович).

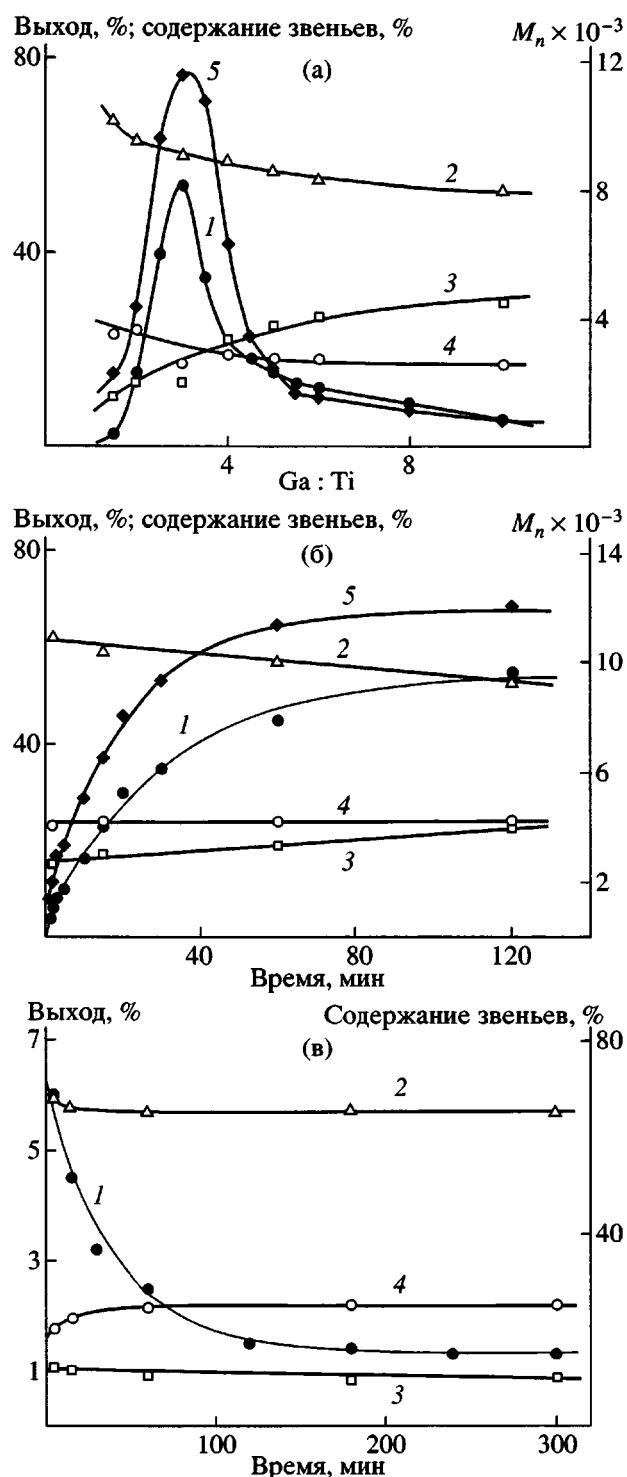


Рис. 1. Зависимость выхода (1), макроструктуры (2–4) и молекулярной массы (5) ПБ от мольного соотношения $Ga : Ti$ (а), продолжительности полимеризации (б) и формирования катализатора (в); 2 – содержание 1,4-транс-, 3 – 1,2-, 4 – 1,4-цик-звеньев. Каталитическая система $TiI_2Cl_2-GaEt_3$ получена *in situ*, толуол, температура полимеризации $25^\circ C$, $c_{Ti} = 1 \times 10^{-2}$, $c_M = 2.0$ моль/л, $Ga : Ti = 3.0$ (б, в), продолжительность полимеризации 1 ч (а, в).

спектрометре "Specord M-80". ММ характеристики полимеров получали с помощью ГПХ на приборе "Waters", элюент – толуол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования полимеризации бутадиена в присутствии каталитической системы $TiI_2Cl_2-GaEt_3$, сформированной *in situ*, показали, что зависимость ее активности от мольного соотношения компонентов носит экстремальный характер с максимумом при $Ga : Ti = 3.0$ (рис. 1а). Следует отметить, что при использовании катализатора TiI_2Cl_2 -ТИБА наибольший выход ПБ наблюдался при соотношении $Al : Ti = 7.0$ [7]. Это может быть связано с отличием в восстанавливающей и алкилирующей способности галлийорганического соединения по сравнению с алюминийорганическим. Выход полимерного продукта в случае комплекса $TiI_2Cl_2-GaEt_3$ ниже, чем для системы TiI_2Cl_2 -ТИБА, и составляет 60% (рис. 1) и 90% [7] соответственно при оптимальных условиях синтеза. Кроме того, замена алюминийорганического сокатализатора на триэтилгаллий существенно влияет на стереоспецифичность действия каталитического комплекса на основе TiI_2Cl_2 . Из рис. 1 видно, что ПБ, образующийся в присутствии системы I, характеризуется преимущественным содержанием 1,4-транс-звеньев, в то время как использование катализатора TiI_2Cl_2 -ТИБА приводит к синтезу высокостереорегулярного полимера с 92% 1,4-цик-, 3% 1,2- и лишь 5% 1,4-транс-структур [7]. Полученные данные являются еще одним примером влияния природы органического соединения непереходного металла ("сокатализатора") на стереоспецифичность действия каталитической системы циглеровского типа.

Максимальная молекулярная масса ПБ, формирующегося на каталитическом комплексе I, достигается при соотношении $Ga : Ti = 3.0$ (рис. 1а). Она существенно понижается при дальнейшем увеличении содержания $GaEt_3$ в полимеризационной среде, что, вероятнее всего, связано с ростом доли реакции передачи цепи на сокатализатор. Мы полагаем, что наблюдаемые зависимости выхода, макроструктуры и молекулярной массы ПБ от соотношения компонентов катализатора $TiI_2Cl_2-GaEt_3$ могут быть связаны с изменением содержания Ti^{3+} в системе, как это было показано на примере титан-алюминиевых комплексов [7], а также ва-

рьированием состава активных центров (АЦ), ведущих полимеризацию.

Кинетика полимеризации бутадиена в присутствии титан-галлиевой системы, сформированной *in situ*, характеризуется отсутствием индукционного периода, т.е. инициирование не оказывает существенного влияния на скорость процесса (рис. 1б). С ростом конверсии мономера наблюдается некоторое снижение содержания 1,4-*транс*-звеньев в ПБ на фоне повышения количества 1,4-*цис*- и постоянной концентрации 1,2-структур (рис. 1б). Вероятно, с увеличением продолжительности полимеризации происходит гибель части *транс*-стереоспецифичных АЦ. Среднечисленная молекулярная масса ПБ изменяется по ходу процесса так же, как и выход полимера (рис. 1б).

Для изученной системы $TiI_2Cl_2-GaEt_3$ наблюдаются первые порядки реакции по бутадиену и катализатору (рис. 2а, 2б), как и в случае комплекса TiI_2Cl_2 -ТИБА [7, 8]. С увеличением концентрации мономера от 0.3 до 2 моль/л и катализатора от 2 до 15 ммоль/л содержание 1,4-*транс*-структур снижается в основном за счет увеличения количества 1,4-*цис*-звеньев (рис. 2). На наш взгляд, влияние концентрации мономера на микроструктуру полимера может быть связано с *анти-син*-изомеризацией π -аллильных АЦ полимеризации [10]. Зависимость количества 1,4-*транс*-звеньев от содержания катализатора в системе пока не поддается однозначной интерпретации.

При варьировании температуры полимеризации бутадиена в интервале 0–60°C концентрация 1,4-*транс*-звеньев понижается с 62 до 56%, скорость процесса подчиняется аррениусовой зависимости (рис. 2в). Величина эффективной энергии активации полимеризации бутадиена на катализаторе $TiI_2Cl_2-GaEt_3$ равна 55.1 ± 1.7 кДж/моль, в то время как для системы TiI_2Cl_2 -ТИБА ее значение составляет 46.9 ± 2.1 кДж/моль [8].

Изменение способа приготовления катализатора $TiI_2Cl_2-GaEt_3$, т.е. формирование катализитического комплекса при 0°C до полимеризации, приводит к значительному снижению его активности: выход ПБ понижается до 6%, а при дальнейшем увеличении времени формирования системы до 6 ч были получены лишь следовые количества полимера (рис. 1в). Скорее всего, такое понижение активности системы II может быть связано с низкой стабильностью σ -связей Ti–C по

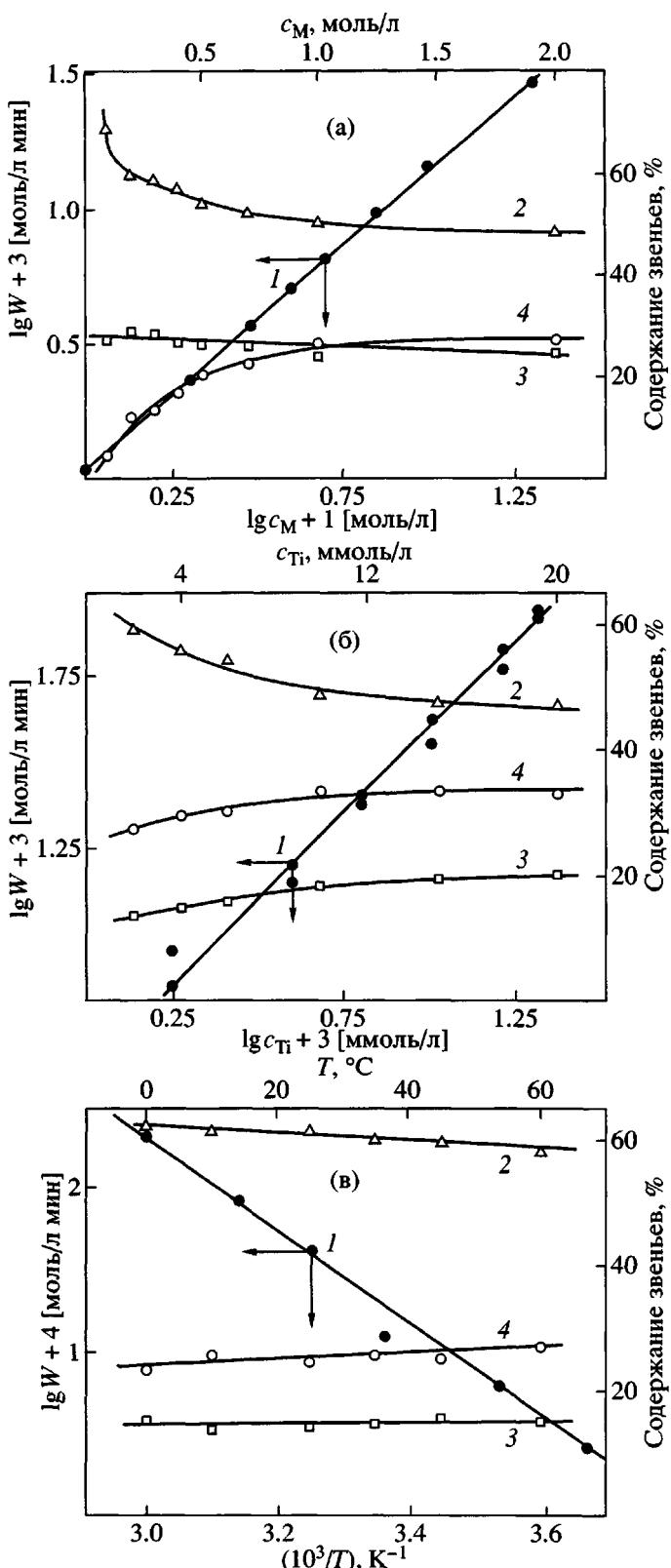


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации бутадиена (1) и микроструктуры ПБ (2–4) от концентрации мономера (а), катализатора (б) и температуры полимеризации (в); 2 – содержание 1,4-*транс*-, 3 – 1,2-, 4 – 1,4-*цис*-звеньев. Условия как на рис. 1.

сравнению с π -аллильными АЦ полимеризации. Несмотря на падение активности, транс-стереоспецифичность действия системы II несколько выше, чем катализатора, приготовленного *in situ*, и остается неизменной с ростом времени выдерживания каталитического комплекса (рис. 1в).

Введение в систему галлийорганического соединения также существенно влияет на реакционную способность k_p и число активных центров c_a полимеризации. Оказалось, что величина константы скорости реакции роста полимерной цепи в присутствии системы $TiI_2Cl_2-GaEt_3$ составляет 30 л/моль мин, что в сотни раз меньше, чем в случае комплекса TiI_2Cl_2 -ТИБА, где она равна 7.5×10^3 л/моль мин [7]. В работе [4] также было отмечено понижение реакционной способности АЦ полимеризации бутадиена при использовании катализатора $TiI_2Cl_2-Mg(n-C_4H_9)(i-C_8H_{17})$, однако оно было не столь существенным: значение k_p оказалось равным 3.3×10^3 л/моль мин. Интересно, что несмотря на большое число АЦ для системы $TiI_2Cl_2-GaEt_3$, которое составляет 15 мол. % от исходной концентрации TiI_2Cl_2 и почти в 10 раз больше, чем для комплексов TiI_2Cl_2 -ТИБА и $TiI_2Cl_2-Mg(n-C_4H_9)(i-C_8H_{17})$, где $c_a = 1.5$ мол. % от c_{Ti} [4, 7], полидисперсность ПБ для всех трех катализаторов ($TiI_2Cl_2-GaEt_3$, TiI_2Cl_2 -ТИБА и $TiI_2Cl_2-Mg(n-C_4H_9)(i-C_8H_{17})$) невысока ($M_w/M_n = 1.7-2.0$) и практически не меняется до больших степеней конверсии мономера. Эти данные позволяют предположить, что для каталитических систем на основе TiI_2Cl_2 , вероятно, не характерно образование большого набора АЦ различного состава.

Молекулярная масса ПБ, полученного на катализаторе $TiI_2Cl_2-GaEt_3$, невысока и в изученных условиях не превышает $M_n = 1.2 \times 10^4$. Мы полагаем, что такие значения ММ обусловлены не только низкой величиной k_p и большим числом АЦ, но и малым средним временем жизни полимерной цепи. Так, величина k_o^{Ga}/k_p для системы I, найденная с учетом полученной $k_o^{Ga} = 2.1$ л/моль мин, оказалась равной 0.07. В работе [7] предлагалось, что в случае катализатора TiI_2Cl_2 -ТИБА относительно низкие значения ММ полимера (даже в сочетании с высокой k_p) связаны с тем,

что процесс роста цепи ПБ сопровождается реакциями ее передачи.

Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что для циглеровских систем, в частности на основе TiI_2Cl_2 , важное значение имеет природа используемого в их составе органического соединения непереходного металла. Существенное изменение молекулярных характеристик получаемого ПБ, числа АЦ полимеризации и их реакционной способности при замене АОС на $GaEt_3$ позволяет предположить, что галлийорганическое соединение играет не только роль восстанавливающего и алкилирующего агента, но и принимает заметное участие в функционировании АЦ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Boor I.J. Ziegler Natta Catalysis and Polymerization. New York; San Francisco: Academic, 1979.
- Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990.
- Марина Н.Г., Дувакина Н.В., Сабиров З.М., Глуховской В.С., Литвин Ю.А., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 1. С. 163.
- Монаков Ю.Б., Муллагалиев И.Р., Минченкова Н.Х., Ионова И.А., Глухов Е.А. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 10. С. 1679.
- Заболотская Е.В., Ходжемиров В.А., Гантмахер А.Р., Медведев С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1964. Т. 6. № 1. С. 76.
- Ходжемиров В.А., Заболотская Е.В., Гантмахер А.Р., Медведев С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 5. С. 329.
- Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Савельева И.Г., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 1. С. 50.
- Бреслер Л.С., Гречановский В.А., Мужай А., Поддубный И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 5. С. 1165.
- Козлов В.Г., Будтов В.П., Нефедьев К.В., Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 2. С. 411.
- Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1985.

Kinetic Parameters of Butadiene Polymerization Initiated by a Diiododichlorotitanium–Triethylgallium Catalyst

Yu. B. Monakov*, I. R. Mullagaliev*, E. Yu. Kharitonova*,
V. I. Bregadze**, and L. M. Golubinskaya**

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

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The polymerization of butadiene initiated by the $TiI_2Cl_2-Ga(C_2H_5)_3$ catalytic system at 25°C in toluene was studied. The kinetic parameters of the polymerization were examined. It was demonstrated that the replacement of traditional organoaluminum cocatalysts in a TiI_2Cl_2 -based catalytic system by the organogallium compound affects the stereospecificity and reactivity of the active centers formed. The maximum activity corresponds to $Ga : Ti = 3.0$; the synthesized polymer features a mixed microstructure: 60% *trans*-1,4, 25% *cis*-1,4, and 16% 1,2 units.