

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2004, том 46, № 1, с. 110–115

УДК 541(127+64+24):546.824

### ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОНОДОНОРАМИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ $TiCl_4$ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИИЗОПРЕНА И КИНЕТИЧЕСКУЮ НЕОДНОРОДНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА<sup>1</sup>

© 2004 г. Т. С. Усманов\*, Ф. Ф. Сайтова\*, И. А. Ионова\*, Е. А. Глухов\*,  
А. Р. Гареев\*, Ю. П. Баженов\*\*, И. Ш. Насыров\*\*, Ю. Б. Монаков\*

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

\*\* Закрытое акционерное общество "Каучук"  
453110 Стерлитамак, ул. Техническая, 14

Поступила в редакцию 10.02.2003 г.  
Принята в печать 08.09.2003 г.

Определены концентрации активных центров и кинетические параметры различных стадий полимеризации изопрена на  $TiCl_4$ -содержащем катализитическом комплексе с добавками π-электронодоноров – дифенилоксида и пиперилена. Изучено влияние электронодонорных добавок на молекуллярные характеристики и микроструктуру полимера. Исследована кинетическая неоднородность катализитических систем, ее изменение в процессе полимеризации. Определено количество типов активных центров в изученных катализитических системах.

Гетерогенные катализитические системы, содержащие хлориды титана и алюминийорганические соединения, являются классическими промышленными катализаторами полимеризации изопрена. Несмотря на то, что на сегодняшний день создано большое количество новых катализитических систем *цикло*-полимеризации диенов [1, 2], титансодержащие системы вследствие своей доступности и относительной дешевизны применяются в крупнотоннажном производстве изопренового каучука. Поскольку введение в катализитический комплекс различных добавок, варьирование условий полимеризации и приготовления катализитической системы позволя-

ют воздействовать на ее активность и свойства образующегося полимера, представлялось интересным выяснить влияние модификации добавками электронодоноров различной природы катализитической системы  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$  при полимеризации изопрена на молекуллярные параметры полиизопрена и некоторые характеристики катализатора. В качестве добавок нами выбраны пиперилен, являющийся донором π-электронов, и дифенилоксид, донорный эффект которого обусловлен наличием не поделенных электронных пар у атома кислорода, т.е. π-электронов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию изопрена проводили в изопентане при  $25 \pm 1^\circ C$  в дилатометрах. Катализитические комплексы готовили "отдельно" при

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 02-03-33315; 02-01-06427) и гранта "Поддержка научных школ" (грант 00-15-97322).

E-mail: usmanovts@ngt.ru (Усманов Тимур Салаватович).

–30...–25°C, сливая толуольные растворы  $TiCl_4$  и  $Al(i-C_4H_9)_3$ . При этом дифенилоксид (ДФО) добавляли совместно с раствором  $TiCl_4$ , а пиперилен – с  $Al(i-C_4H_9)_3$  в мольном соотношении  $TiCl_4 : DFO = 1.0 : 0.3$ ;  $Al(i-C_4H_9)_3 : \text{пиперилен} = 1.0 : 0.2$ . Условия полимеризации: концентрация мономера  $c_m = 1.5$ , катализатора  $c_k = 1 \times 10^{-3}$  моль/л,  $Al : Ti = 1.1$ .

Микроструктуру полизопрена рассчитывали по спектрам ЯМР  $^1H$  высокого разрешения, которые регистрировали на спектрометре “Bruker AM-300” с рабочей частотой для протонов 300 МГц. Кинетические параметры полимеризации ( $c_a$  – концентрация активных центров,  $k_p$ ,  $k_{\pi}^{AOC}$ ,  $k_{\pi}^m$  – константы скорости реакции роста цепи, передачи цепи на алюминийорганическое соединение (AOC), передачи цепи мономер,  $k_d$  – константа скорости реакции дезактивации активных центров) рассчитывали, решая обратную кинетическую задачу [3], т.е. сопоставляя экспериментальные зависимости накопления полимера и изменения  $M_n$  от времени полимеризации со значениями, полученными на основе кинетической схемы ионно-координационной полимеризации [4]. Значения средних молекулярных масс определяли методом ГПХ на приборе ХЖ-1304, оснащенном четырьмя стирогелевыми колонками фирмы “Waters” с размерами пор  $10^2$ – $10^6$  Å.

Кинетическую неоднородность катализитических систем изучали, анализируя распределения центров полимеризации изопрена, полученные при решении обратной задачи формирования молекулярно-массовых распределений [5–7]. При этом полагали, что существует некоторое распределение активных центров  $\phi(\lambda)$  по статистическому параметру полимеризации  $\lambda$ , который обратно пропорционален среднечисленной степени полимеризации  $P_n : \lambda = \frac{1}{m_0} \frac{w_o}{w_p} = \frac{1}{P_n}$ , т.е. по параметру, характеризующему вероятность передачи цепи ( $w_o$  и  $w_p$  – суммарная скорость реакций обрыва и скорость реакции роста полимерной цепи,  $m_0$  – молекулярная масса мономера), а каждый тип активного центра (АЦ) производит фракции полимера, описываемые наиболее вероятным распределением Флори [8]. В этом случае поиск  $\phi(\lambda)$  сводился

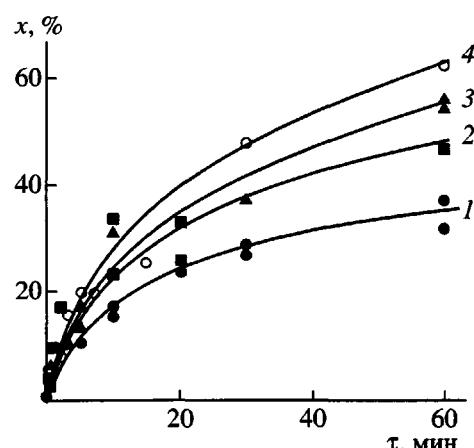


Рис. 1. Зависимость изменения конверсии  $x$  изопрена от времени полимеризации  $\tau$  на различных каталитических системах. Здесь и на рис. 2 и 3: 1 –  $TiCl_4$ – $Al(i-C_4H_9)_3$ ; 2 –  $TiCl_4$ –пиперилен– $Al(i-C_4H_9)_3$ ; 3 –  $TiCl_4$ –ДФО– $Al(i-C_4H_9)_3$ ; 4 –  $TiCl_4$ –ДФО–пиперилен– $Al(i-C_4H_9)_3$ .

к решению уравнения

$$q_w(M) = \int_0^\infty \phi(\lambda) M \lambda^2 \exp(-\lambda M) d\lambda, \quad (1)$$

где  $q_w(M)$  – экспериментально определенное ММР полимера,  $\phi(\lambda)$  – искомое распределение центров полимеризации по кинетической активности.

Поскольку решение уравнения (1) относительно  $\phi(\lambda)$  есть некорректно поставленная задача, расчет проводили методом регуляризации Тихонова [9, 10] с использованием программного обеспечения, описанного в работах [11, 12]. Решение ищется в логарифмических координатах, поэтому полученные распределения представлялись в виде графика функций  $\phi(\lambda)$  в координатах  $\psi(\ln \lambda) - \ln \lambda$ , где  $\psi(\ln \lambda) = \lambda \phi(\lambda)$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости изменения конверсии изопрена в процессе полимеризации на четырех катализитических системах приведены на рис. 1. Если при полимеризации на двухкомпонентной катализитической системе  $TiCl_4$ – $Al(i-C_4H_9)_3$  в изученных условиях конверсия изопрена достигает 30% за 1 ч, то при использовании катализаторов, модифицированных как ДФО, так и пипериленом, конверсия увеличивается до 45–50% при всех прочих равных условиях. Добавление в катализитический комплекс обоих модификаторов приводит к еще бо-

Таблица 1. Кинетические параметры полимеризации изопрена на исследованных катализитических системах

Катализитическая система	$k_p \times 10^{-3}$ , л/моль мин	$k_d \times 10^2$ , мин <sup>-1</sup>	$c_a$ (% от $TiCl_4$ )
$TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$	1.1	1.6	0.96
$TiCl_4$ -пиперилен- $Al(i-C_4H_9)_3$	1.0	1.5	2.01
$TiCl_4$ -ДФО- $Al(i-C_4H_9)_3$	1.5	1.3	1.14
$TiCl_4$ -ДФО-пиперилен- $Al(i-C_4H_9)_3$	1.7	0.7	2.20

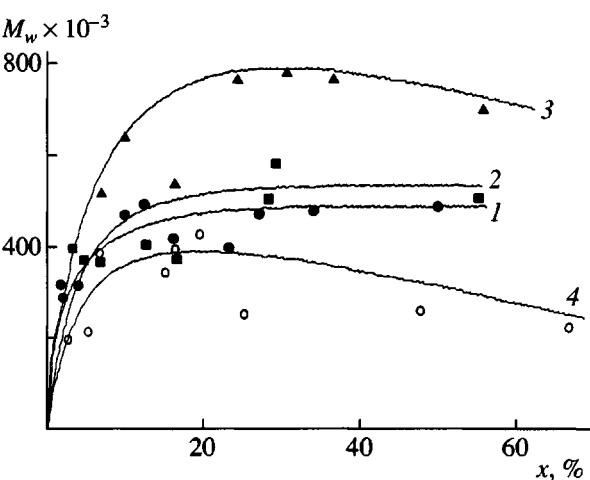
лее значительному возрастанию конверсии изопрена – 60% за то же время полимеризации.

Увеличение активности катализитических систем при введении модифицирующих добавок происходит в результате изменения кинетических параметров полимеризации изопрена, которые представлены в табл. 1. Величина константы скорости реакции роста цепи  $k_p$  при полимеризации изопрена на катализитической системе  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$  составляет  $\sim 1 \times 10^3$  л/моль мин, при этом АЦ полимеризации образуется до 1% от исходной концентрации  $TiCl_4$ . Эти значения, полученные при решении обратной кинетической задачи [3, 4], хорошо согласуются с кинетическими параметрами, определенными методом дозированного ввода ингибитора [13, 14]. Приготовление катализитического комплекса в присутствии  $\pi$ -электронодонора не оказывается на величине константы скорости реакции роста  $k_p$ . В этом случае увеличение активности катализатора происходит за счет двукратного роста концентрации АЦ полимеризации, которое наблюдается как при использовании катализитического комплекса с ДФО, так и в его отсутствие. Следовательно, в отличие от полимеризации диенов на лантанидсодержащих катализитических системах, в случае которых добавляемый в катализатор диен может входить в состав ката-

литического комплекса (что проявляется в изменении  $k_p$ ) [15, 16], введение пиперилена в катализитические системы на основе  $TiCl_4$ , вероятно, не оказывается на электронных характеристиках связи Mt–C активного центра, по которой протекает полимеризация. С другой стороны, приготовление катализатора в присутствии пиперилена может препятствовать хлориду титана агрегироваться в более крупные частицы, тем самым увеличивая поверхность катализатора и, следовательно, общую концентрацию АЦ полимеризации. Модификация катализатора с помощью ДФО, наоборот, вызывает повышение константы скорости реакции роста в 1.4–1.7 раз, не влияя на концентрацию центров полимеризации, что указывает на увеличение реакционной способности АЦ, вероятно, за счет изменения электронных характеристик связи Mt–C в активном центре при координации на нем ДФО.

Константы скоростей реакций передачи цепи при введении в двухкомпонентную катализитическую систему  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$  пиперилена и ДФО практически не изменяются и равны  $k_n^M = 0.5\text{--}0.8$  л/моль мин и  $k_n^{AOC} = 3\text{--}7$  л/моль мин. В то же время совместное присутствие непредельного соединения и электронодонора в катализитической системе при ее формировании приводит к значительному уменьшению константы скорости дезактивации центров полимеризации  $k_d$ . Это обусловлено, по всей видимости, тем, что введение электронодоноров стабилизирует активные центры полимеризации.

На рис. 2 представлена зависимость  $M_w$  от конверсии. Для катализитической системы  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$  характерен быстрый рост ММ до конверсии изопрена ~7%, после которой кривые  $M_w$  выходят на плато, при этом  $M_w$  достигает  $5 \times 10^5$ . Введение в катализатор пиперилена существенно не оказывается на значениях  $M_w$ , в то время как добавление в катализитический комплекс ДФО приводит к повышению  $M_w$  до  $8 \times 10^5$ . Рост молекулярной массы при использовании катализатора, модифицированного ДФО, обусловлен увеличением константы скорости роста полимерной цепи (табл. 1)

Рис. 2. Зависимость  $M_w$  от конверсии мономера.

при относительном постоянстве констант скоростей передач на мономер и АОС.

Полидисперсность образцов, полученных на изученных катализитических системах, варьирует от 3 до 7, что позволяет предположить существование в этих катализитических системах АЦ различных типов, отличающихся кинетическими параметрами [5, 8]. Рассчитанные распределения центров полимеризации для четырех катализитических систем представлены на рис. 3. Если принять, что каждый максимум на кривых распределения  $\Psi(\ln\lambda)$  соответствует как минимум одному типу АЦ, то можно отметить, что введение пиперилена в катализитическую систему  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$  не оказывается на кинетической неоднородности центров полимеризации — для обеих систем проявляются только два типа АЦ. При использовании катализаторов, приготовленных в присутствии ДФО, на кривых распределения АЦ появляется еще один максимум, соответствующий типу АЦ, формирующему более низкомолекулярные фракции полимера. Это еще раз указывает на то, что ДФО скорее всего вовлекается в координационную сферу Ti и входит в состав АЦ.

Анализ микроструктуры показал, что содержание 1,4-циклических звеньев в полимерах, образованных на всех четырех катализитических системах, одинаков и составляет 94–96%. Следовательно, введение в катализитическую систему ДФО и пиперилена, с одной стороны, не влияет на циклическую специфичность действия катализатора, с другой стороны, АЦ различных типов отличаются друг от друга своими кинетическими параметрами.

В табл. 2 представлены статистические параметры полимеризации различных типов АЦ, сгруппированные по величине  $\lambda$ . Поскольку независимо от использованной катализитической системы для соответствующих типов АЦ полимеризации значения  $\lambda$  близки, можно предположить и идентичность строения этих типов АЦ. В данном случае АЦ с наибольшим значением  $\lambda$  (тип I) есть центр, в состав которого входит ДФО.

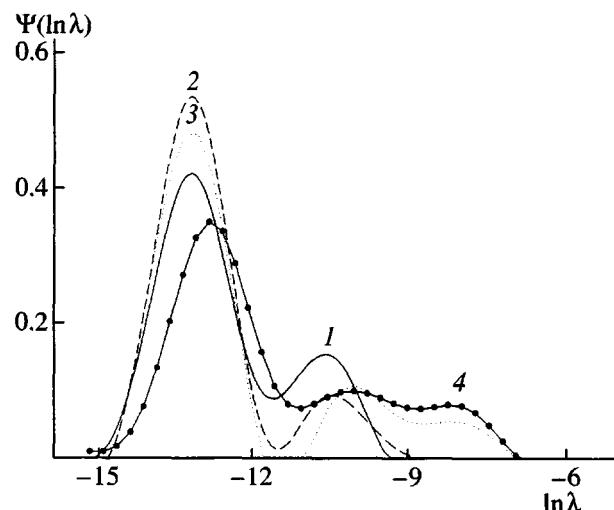


Рис. 3. Кривые распределения центров полимеризации изопрена по вероятности передачи цепи  $\lambda$  Ti-содержащих катализитических систем. Конверсия изопрена 35–40%.

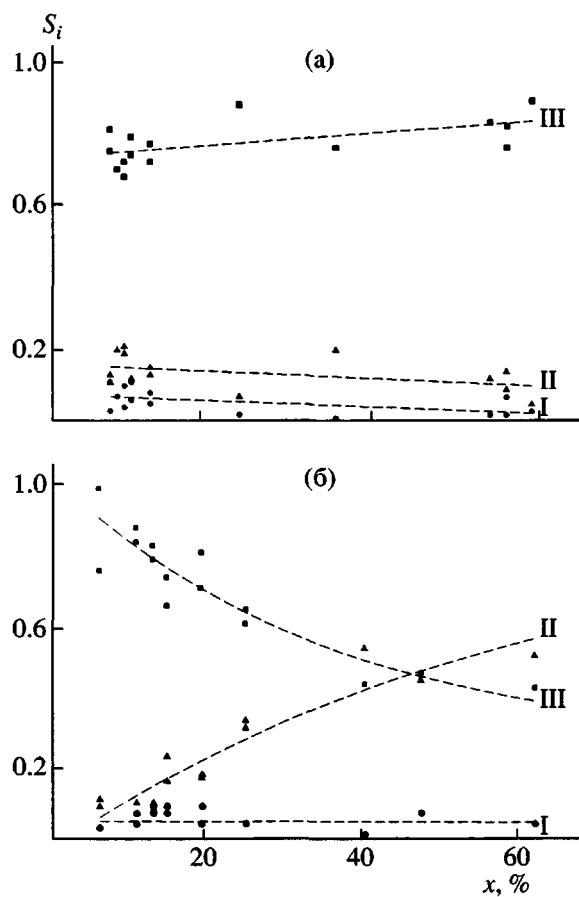
Если разбить полученные распределения на отдельные “гауссовые” функции, то появляется возможность оценить вклад каждого типа АЦ в отдельности [5]. В таком случае площадь под каждым максимумом  $S_i$  будет соответствовать доле полимера, образованного на данном типе АЦ, или же доле мономера, вступившего в реакцию с участием центров этого типа, т.е. характеризовать кинетическую активность центра. Кроме того, по уравнению (2) можно рассчитать зависимость конверсии мономера  $x_i(\tau)$  от времени полимеризации  $\tau$  для каждого типа АЦ в отдельности:

$$\frac{1}{x_t} S_i = x_i(\tau), \quad (2)$$

при этом  $\sum_{i=1}^n x_i(\tau) = x_t$ , где  $x_t$  — суммарная конверсия мономера в момент времени  $\tau$ ,  $n$  — количество типов активных центров, ведущих полимеризацию,  $i$  — порядковый номер типа АЦ.

Таблица 2. Значения статистического параметра полимеризации  $\lambda$  различных типов АЦ при полимеризации изопрена на Ti-содержащих катализитических системах

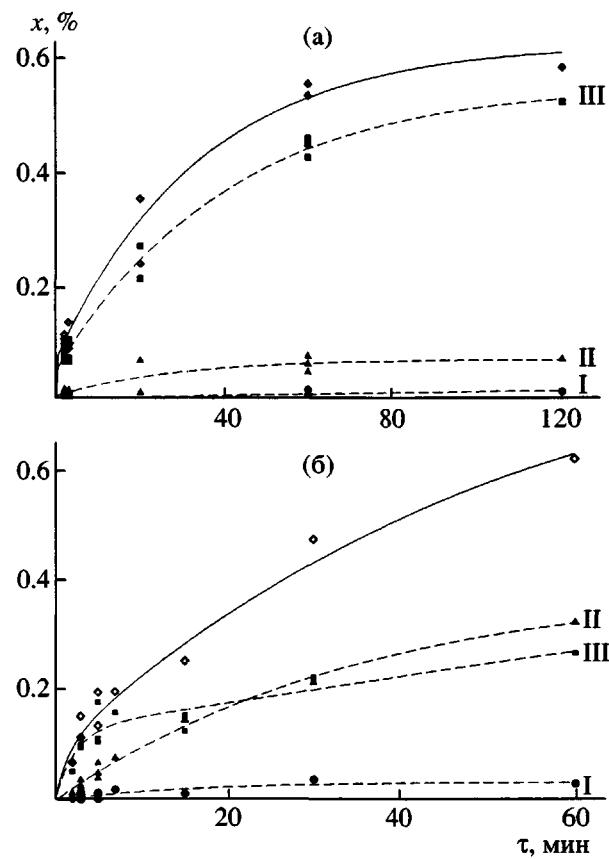
Катализитическая система	Значения $\lambda$ для различных типов АЦ		
	I	II	III
$TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$	—	$4.5 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-6}$
$TiCl_4$ -пиперилен- $Al(i-C_4H_9)_3$	—	$5.0 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-6}$
$TiCl_4$ -ДФО- $Al(i-C_4H_9)_3$	$2.0 \times 10^{-4}$	$2.8 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-6}$
$TiCl_4$ -ДФО-пиперилен- $Al(i-C_4H_9)_3$	$3.0 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-5}$	$3.0 \times 10^{-6}$



**Рис. 4.** Изменение кинетической активности центров полимеризации типов I–III при полимеризации изопрена на катализитических системах  $\text{TiCl}_4\text{-ДФО-}\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  (а);  $\text{TiCl}_4\text{-ДФО-пиперилен-}\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  (б).

Так, в катализаторах  $\text{TiCl}_4\text{-}\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  и  $\text{TiCl}_4\text{-пиперилен-}\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  кинетическая активность центра полимеризации, формирующего низкомолекулярные фракции, составляет 15–20% от общей активности катализитической системы и не изменяется в процессе полимеризации.

Более сложная картина наблюдается при полимеризации изопрена на катализитических системах, содержащих ДФО. Из рис. 4 и 5 следует, что, несмотря на одинаковые значения  $\lambda$  для соответствующих трех типов АЦ в катализитических системах  $\text{TiCl}_4\text{-ДФО-}\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  и  $\text{TiCl}_4\text{-пиперилен-}\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ , изменение их кинетической активности в процессе полимеризации происходит по-разному. Кинетическая активность центров полимеризации изопрена различных типов на системе  $\text{TiCl}_4\text{-ДФО-}\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  практически не изменяется во времени (рис. 4а), следовательно, дезактивация АЦ равновероятна для всех трех типов АЦ. Следует отметить также, что основная доля



**Рис. 5.** Изменение конверсии изопрена  $x_i$  для различных типов активных центров (штриховые линии I–III) и общей конверсии мономера (сплошная линия) от времени полимеризации на катализитических системах  $\text{TiCl}_4\text{-ДФО-}\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  (а) и  $\text{TiCl}_4\text{-ДФО-пиперилен-}\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  (б).

полимера образуется на АЦ третьего типа (III), формирующего наиболее высокомолекулярные фракции полимера. Совершенно иная картина наблюдается для катализитической системы  $\text{TiCl}_4\text{-ДФО-пиперилен-}\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  (рис. 5а). Кинетическая активность центра III уменьшается в ходе полимеризации (рис. 4б), и расход мономера на нем (рис. 5б), являющийся в начальный момент полимеризации определяющим для всей катализитической системы, резко замедляется через ~10 мин процесса. В то же время доля полимера, образованного на АЦ второго типа (II), наоборот, возрастает, а конверсионная кривая практически не выходит на плато. Можно предположить, что рост общей концентрации АЦ (табл. 1) при введении в катализитическую систему пиперилена происходит за счет увеличения доли АЦ типа II; более того, пиперилен способствует также и их стабилизации. Интересно отметить, что кинетическая активность центров полимеризации первого типа (I),

содержащих, по всей видимости, ДФО, достаточно низка и существенно не изменяется при полимеризации на катализитических системах, включающих этот n-электронодонор.

Таким образом, введение в катализитическую систему  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$  непредельного соединения повышает концентрацию активных центров полимеризации изопрена, а добавление кислородсодержащего электронодонора увеличивает их реакционную способность. При полимеризации изопрена на катализитических системах  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$  и  $TiCl_4$ -пиперилен- $Al(i-C_4H_9)_3$  существуют два типа активных центров, отличающихся по своим кинетическим параметрам. Приготовление этих катализаторов в присутствии ДФО приводит к возникновению еще одного типа центров полимеризации, приводящего к образованию низкомолекулярных фракций полимера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синтетический каучук / Под ред. Гармонова И.В. Л.: Химия, 1976.
2. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Катализитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990.
3. Максютова Э.Р., Усманов Т.С., Спивак С.И., Монаков Ю.Б., Мустафина С.А. // Обозрение прикладной и промышленной математики. 2001. Т. 8. № 1. С. 403.
4. Усманов Т.С., Максютова Э.Р., Гатауллин И.К., Спивак С.И., Усманов С.М., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 181.
5. Усманов Т.С., Гатауллин И.К., Усманов С.М., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 2002. Т. 385. № 3. С. 368.
6. Sigaeva N.N., Usmanov T.S., Budtov V.P., Spivak S.I., Monakov Yu.B. // Int. J. Polym. Mater. 2001. V. 49. № 4. P. 475.
7. Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Широкова Е.А., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 1999. Т. 365. № 2. С. 221.
8. Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.: Наука, 1965.
9. Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990.
10. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986.
11. Усманов С.М. Релаксационная поляризация диэлектриков. Расчет спектров времен диэлектрической релаксации. М.: Наука, 1996.
12. Усманов С.М. Численные методы решения некорректно поставленных задач и автоматизированная математическая обработка данных релаксационной спектроскопии. Уфа: Изд-во Башкирского гос. ун-та, 1992.
13. Монаков Ю.Б., Минченкова Н.Х., Рафиков С.Р. // Докл. АН СССР, 1977. Т. 236. № 5. С. 1151.
14. Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р., Минченкова Н.Х., Эстрин А.С., Андрианова Л.Г., Пономаренко В.И., Баженов Ю.П. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 5. С. 1166.
15. Monakov Yu.B., Sabirov Z.M., Minchenkova N.Kh. // Mendeleev Communication. 1993. № 3. P. 85.
16. Монаков Ю.Б., Сабиров З.М., Марина Н.Г. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 407.

#### Modification of $TiCl_4$ -Based Catalytic Systems by Electron Donors: Effect on Kinetic Parameters of Polymerization, Molecular Characteristics of Polyisoprene, and Kinetic Nonuniformity of Catalysts

**T. S. Usmanov\*, F. F. Saitova\*, I. A. Ionova\*, E. A. Glukhov\*, A. R. Gareev\*,  
Yu. P. Bazhenov\*\*, I. Sh. Nasirov\*\*, and Yu. B. Monakov\***

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

\*\*ZAO Kauchuk,  
ul. Tekhnicheskaya 14, Sterlitamak, 453110 Bashkortostan, Russia

**Abstract**—The concentration of active centers and the kinetic parameters of various stages in the polymerization of isoprene with the  $TiCl_4$ -based catalytic complex containing small amounts of n- and  $\pi$ -electron donors, diphenyl oxide and piperylene, were measured. The effect of electron-donor additives on the molecular characteristics and microstructure of the resulting polymers was studied. The kinetic nonuniformity of catalytic systems and its evolution in the course of polymerization were examined. The quantity of different kinds of active centers in the catalytic systems under investigation was determined.