

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2004, том 46, № 10, с. 1765–1769

УДК 541(64+24).547.256.2

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ *цис*-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ В ТУРБУЛЕНТНОМ РЕЖИМЕ¹

© 2004 г. В. П. Захаров*, И. В. Садыков**, К. С. Минскер,
Ал. Ал. Берлин***, Ю. Б. Монаков**

*Башкирский государственный университет
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32

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

***Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косякова, 4

Поступила в редакцию 29.01.2004 г.
Принята в печать 27.04.2004 г.

Разработан способ модификации микрогетерогенных каталитических систем $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ полимеризации изопрена за счет гидродинамического воздействия на дисперсный состав частиц катализатора и, как следствие, влияния на молекулярные характеристики *цис*-1,4-полиизопрена. Формирование центров роста макромолекул в турбулентном режиме при использовании трубчатого предреактора позволяет в широких пределах изменять скорость полимеризации изопрена, приводит к увеличению средних ММ *цис*-1,4-полиизопрена и снижению содержания нерастворимой фракции в полимере.

Высокостереорегулярный *цис*-1,4-полиизопрен, получаемый на катализаторах Циглера–Натта – один из крупнотоннажных продуктов производства синтетических каучуков. Эксплуатационные свойства полимерных продуктов на основе *цис*-1,4-полиизопрена и область их использования в значительной степени определяются молекулярными характеристиками макрочепей. Как следствие, важной проблемой является разработка способов регулирования молекулярных характеристик изопренового каучука с целью получения полимера с заданными свойствами. Воздействовать на молекулярные характеристи-

стики *цис*-1,4-изопрена можно за счет изменения состава каталитических систем, а также экспозиции и способа их приготовления, условий проведения полимеризации и т.д. [1]. В работах [2, 3] выявлен нетрадиционный способ воздействия на характер протекания процесса и качество получаемых продуктов при прочих равных условиях за счет изменения гидродинамического режима в момент формирования центров роста макромолекул. Это достигается при установке трубчатого турбулентного предреактора перед объемным аппаратом смешения с большим временем пребывания реакционной смеси в зоне реакции для проведения основного процесса – стадии роста цепей.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-01-97913) и гранта “Ведущие научные школы” (проект НШ-728.2003.03).

E-mail: ZaharovVP@mail.ru, ZaharovVP@ic.bashedu.ru (Захаров Вадим Петрович).

Целью настоящей работы было изучение закономерностей изменения скорости протекания стереоспецифической полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$, а также молекулярных характеристик по-

Полимеризация изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ (мольное соотношение $Ti : Al :$ пиперилен = 1 : 1.25 : 2, 298 К, толуол, $c_{Ti} = 6 \text{ моль/л}$, $c_M = 1.5 \text{ моль/л}$)

Система	Метод проведения полимеризации	$w, \text{ моль/л мин}$	$r, \text{ мкм}$	$k_p, \text{ л/моль мин}$	$\Sigma c_a \times 10^5, \text{ моль/л}$	Доля активных центров, %			Содержание звеньев, %			Содержание гель-фракции, %
						c_{a1}	c_{a2}	c_{a3}	1,4-цик	1,4-транс	3,4	
Ti-Al	1	0.028	3.5	860	2.2	16	57	27	94.9	3.2	1.9	2.8
	2	0.029	3.5	840	2.3	10	55	35	94.0	4.2	1.8	1.5
	3	0.034	—	870	2.6	8.6	17	74.4	96.8	1.7	1.5	0.5
Ti-Al– пиперилен	1	0.098	1.5	960	6.8	1.0	49.5	49.5	94.8	3.3	1.9	1.4
	2	0.120	1.0	1040	7.7	6	34	60	95.6	2.9	1.5	1.0
	4	0.190	—	1000	13	6	32	62	94.4	4.0	1.6	1.4

Примечание. w – начальная скорость полимеризации, r – средний радиус частиц катализатора, k_p – константа скорости реакции роста цепи, Σc_a – концентрация активных центров; c_{a1}, c_{a2}, c_{a3} – доля центров трех типов.

лучаемых полимерных продуктов при формировании центров роста макромолекул в турбулентном режиме.

Схема экспериментальной установки для проведения полимеризации изопрена дана в работе [4]. Исходные реагенты подвергали стандартной очистке, принятой для стереоспецифической полимеризации диенов в присутствии катализаторов Циглера–Нatta. При одинаковых условиях полимеризации (таблица)арьерионами способ ведения процесса.

Метод 1. Отдельно приготовленные растворы предварительно выдержанного в течение 30 мин при 273 К каталитического комплекса (двуихкомпонентный $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ и трехкомпонентный $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ –пиперилен (пиперилен в качестве модификатора вводили в раствор катализического комплекса во время его предварительной выдержки)) и мономера при медленном перемешивании вводили непосредственно в объемный аппарат (колбу). Этот способ моделировал традиционную схему проведения полимеризации в условиях промышленного производства.

Метод 2. Предварительно выдержаный каталитический комплекс и растворитель смешивали в трубчатом аппарате, где происходило гидродинамическое воздействие на частицы катализатора в турбулентном режиме. Затем раствор катализатора поступал в колбу с мешалкой, куда добавляли мономер и при медленном перемешивании проводили полимеризацию.

Метод 3. Отдельно приготовленные растворы $TiCl_4$ и $Al(i-C_4H_9)_3$ смешивали в трубчатом аппарате, где в турбулентном режиме протекала быстрая реакция с образованием каталитически активного осадка с его последующей выдержкой в течение 30 мин при медленном перемешивании в колбе (273 К) и добавлением мономера.

Метод 4. Отдельно приготовленные растворы предварительно выдержанного трехкомпонентного каталитического комплекса и мономера смешивали в трубчатом аппарате с последующей подачей реакционной смеси в объемный аппарат. В этом случае происходило гидродинамическое воздействие на частицы катализатора в турбулентном режиме, а также протекала быстрая стадия инициирования (присоединение первой молекулы мономера к активному центру).

Во всех методах в объемном аппарате (колбе) создавали традиционные условия для протекания полимеризации при медленном перемешивании магнитной мешалкой и времени пребывания реакционной смеси, необходимом для достижения требуемой конверсии мономера. Трубчатый турбулентный аппарат при линейной скорости движения компонентов реакционной смеси не ниже 0.5 м/с и времени пребывания реагентов в зоне смешения порядка 2–3 с в методах 2–4 функционировал как предреактор.

Конверсионные кривые полимеризации изопрена получали гравиметрическим методом. Дисперсионный анализ частиц катализатора проводили путем седиментации в гравитационном поле

с использованием торсионных весов. При обработке результатов седиментационного анализа использовали графическое дифференцирование кривой накопления осадка, по результатам которого определяли эквивалентный радиус r (радиус сферической частицы, оседающей с той же скоростью), усредненный по массе. ММ и ММР полизопрена определяли методом ГПХ на хроматографе "Waters" с использованием стирогелевых колонок с размерами пор (5×10^3)–(1.5×10^4) Å. Растворитель толуол, температура 303 ± 0.5 К, скорость элюирования $1 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Гидродинамическое воздействие на раствор отдельно приготовленной двухкомпонентной титан-алюминиевой каталитической системы в турбулентном режиме (метод 2) практически не изменяет скорость полимеризации w по сравнению с традиционным способом ведения процесса (метод 1) (таблица). Активировать титан-алюминиевый катализатор удается за счет его формирования при смешении растворов исходных гомогенных компонентов непосредственно в трубчатом турбулентном аппарате, где протекает быстрая химическая реакция с образованием каталитически активного осадка (метод 3). Модификация титан-алюминиевого катализатора добавками пиперилена существенно увеличивает скорость полимеризации изопрена при традиционном способе проведения процесса (метод 1) (таблица). При гидродинамическом воздействии на трехкомпонентную каталитическую систему в турбулентном режиме наблюдается дополнительное ускорение полимеризации. Более радикальное влияние на конверсию мономера оказывает смешение растворов трехкомпонентного каталитического комплекса с раствором изопрена, т.е. когда происходит гидродинамическое воздействие на частицы катализатора и снижение диффузионных ограничений на стадии инициирования (метод 4).

Дисперсионный анализ частиц полученных катализаторов показал, что повышение скорости полимеризации изопрена в рассмотренных примерах связано с изменением удельной поверхности каталитически активного осадка (радиуса частиц катализатора r). Так как активные центры стереоспецифической полимеризации находятся на дефектах кристаллической структуры частиц катализатора, в данном случае $\beta\text{-TiCl}_3$ [5], увеличение его удельной поверхности приводит к росту концентрации активных центров. Формирование титан-алюминиевой каталитической системы в

присутствии добавок пиперилена ведет к снижению размеров частиц катализатора и увеличению числа активных центров при традиционном способе ведения процесса (таблица). Гидродинамическое воздействие на модифицированную каталитическую систему в турбулентном режиме приводит к дополнительному снижению размеров частиц катализатора, что определяет увеличение числа активных центров и, как следствие, скорости полимеризации. Вероятно, при формировании катализатора в присутствии диена на активных частицах начинается рост макроцепей, состоящих из пиперилена, вызывающий ослабление морфологической структуры твердой фазы; это облегчает ее дробление под действием энергии потока, движущегося турбулентно. Гидродинамическое воздействие на такие осадки за счет использования трубчатого турбулентного предреактора (метод 2) адекватно дроблению гетерогенных катализаторов Циглера–Натта в процессе полимеризации [5]. Очевидно, что повышение скорости полимеризации при формировании каталитической системы в турбулентном режиме (метод 3), когда смешение растворов TiCl_4 и $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ происходит непосредственно в трубчатом предреакторе, также объясняется развитой удельной поверхностью катализатора. В этом случае при высокой скорости микросмешения, создаваемой в турбулентном предреакторе, увеличивается соотношение между скоростью образования зародышей и скоростью роста кристаллов, что приводит к увеличению числа зародышей новой фазы и снижению r [5].

Изменение способа проведения полимеризации существенно влияет на молекулярные характеристики *цис*-1,4-полизопрена, в частности, M_w и M_n . Гидродинамическое воздействие (метод 2) как на двухкомпонентную, так и трехкомпонентную титан-алюминиевые каталитические системы приводит к увеличению M_w и M_n (рис. 1). Аналогичные изменения средних ММ при использовании трубчатого турбулентного предреактора наблюдаются и при осуществлении полимеризации по методам 3 и 4. Зависимость ММ полимера от способа проведения процесса, в частности, предварительное турбулентное перемешивание на стадии формирования центров роста макромолекул в трубчатом предреакторе, определяет дополнительные возможности для регулирования молекулярных характеристик *цис*-1,4-полизопрена.

В настоящее время теоретические представления о полимеризации диенов на катализаторах

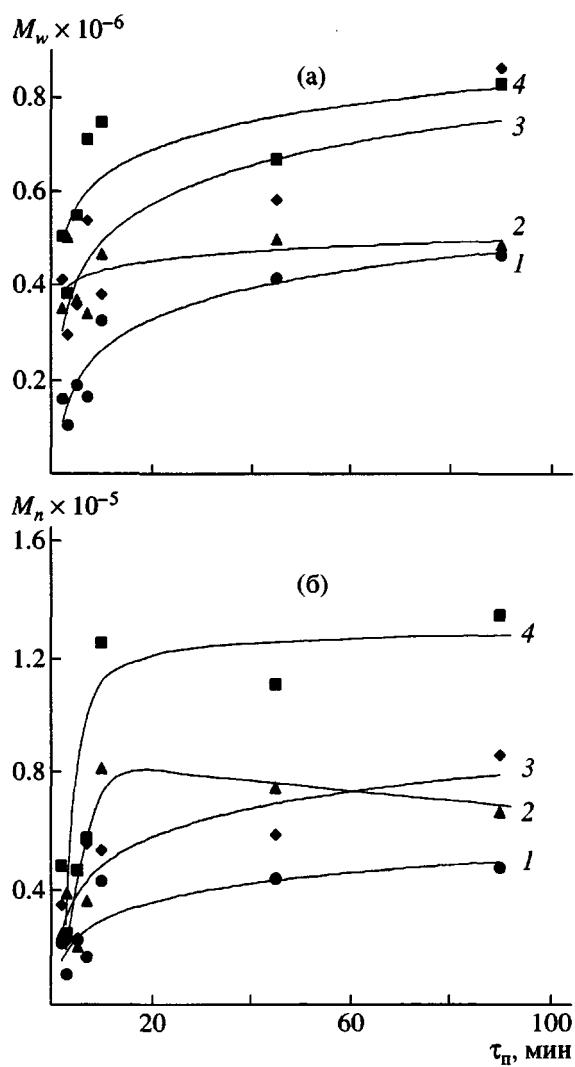


Рис. 1. Зависимость M_w (а) и M_n (б) от продолжительности полимеризации τ_p изопрена в присутствии катализитических систем $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ (1, 3) и $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ -пиперилен (2, 4). 1, 2 – метод 1; 3, 4 – метод 2.

Циглера–Натта базируются на принципе поликентровости катализитических систем [6]. В частности, использование метода решения обратных задач кривых ММР позволяет анализировать распределение центров роста макромолекул по кинетической активности [7]. Для титан-алюминиевых катализитических систем при полимеризации изопрена выделено три типа активных центров, ответственных за получение фракции полимера определенной ММ: тип I – $\ln M = 6.1-9.8$; тип II – $\ln M = 10.5-11.8$; тип III – $\ln M = 12.3-15.0$. Кинетическая активность центров роста макромолекул отдельного типа характеризуется площадью S под “гауссовой функцией” при расчете кривой

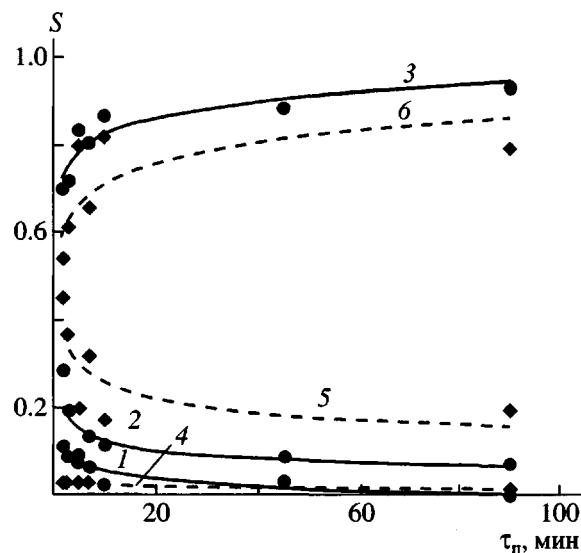


Рис. 2. Изменение кинетической активности отдельных центров роста макромолекул типов I (1, 4) II (2, 5) и III (3, 6) при полимеризации изопрена в присутствии $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$. 1–3 – метод 2; 4–6 – метод 1.

ММР [7], которая определяется концентрацией активных центров этого типа и константой скорости реакции роста цепи на них. На примере двухкомпонентной катализитической системы $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ показано, что при гидродинамическом воздействии на частицы катализатора увеличивается кинетическая активность центров типа III, ответственных за получение высокомолекулярной фракции полимера ($\ln M = 12.3-15.0$) (рис. 2). При этом снижается доля центров типов I и II, образующих фракции полимера с более низкими ММ. Как следствие, наблюдается повышение средних ММ (рис. 1), несмотря на то, что в случае трехкомпонентной катализитической системы $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ -пиперилен происходит рост общего числа активных центров (таблица).

Проведен расчет концентрации центров роста макромолекул отдельных типов с использованием описанной ранее методики [8]. При формировании активных центров в турбулентном режиме с применением трубчатого турбулентного предреактора происходит их перераспределение с увеличением доли центров, ответственных за получение высокомолекулярной фракции полимера. При этом практически не изменяется константа скорости реакции роста цепей (таблица). Полученные экспериментальные данные показывают, что турбулентное движение частиц катализатора в трубчатом предреакторе приводит к модифика-

ции их поверхностной структуры; это сопровождается изменением кинетической активности центров роста макромолекул, расположенных на дефектах кристаллической структуры [5]. О перераспределении кинетической активности центров полимеризации с изменением поверхностной структуры частиц катализатора может свидетельствовать также и снижение содержания гель-фракции в полимере при формировании активных центров в турбулентном режиме. При этом не наблюдается существенных изменений в микроструктуре получаемого полиизопрена. Во всех случаях синтезируется полимер с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев (таблица).

Таким образом, изменение способа проведения полимеризации изопрена в присутствии катализитических систем Циглера–Натта за счет использования трубчатого турбулентного предреактора, не содержащего дополнительных перемешивающих и подвижных устройств с временем пребывания реакционной смеси в зоне смешения порядка 2–3 с, позволяет воздействовать на скорость протекания процесса. Формирование активных центров в турбулентном режиме, а также снижение диффузационных ограничений на стадии инициирования приводит к увеличению средних ММ *цис*-1,4-полиизопрена и снижению содержания нерастворимой фракции в полимере. Разработанный способ проведения полимеризации открывает широкие возможности для модификации катализитических систем Циглера–

Натта за счет гидродинамического воздействия на дисперсный состав микрогетерогенных частиц катализатора и, как следствие, регулирования качества получаемых полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990.
2. Минскер К.С., Захаров В.П., Берлин Ал.Ал., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 2001. Т. 381. № 3. С. 373.
3. Тахавутдинов Р.Г., Мухаметзянова А.Г., Дьяконов Г.С., Минскер К.С., Берлин Ал.Ал. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1094.
4. Захаров В.П., Минскер К.С., Садыков И.В., Берлин Ал.Ал., Монаков Ю.Б. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 8. С. 1302.
5. Гречановский В.А., Андрианова Л.Г., Агibalова Л.В., Эстрин А.С., Поддубный И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2112.
6. Монаков Ю.Б., Сигаева Н.Н. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1667.
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. Сигаева Н.Н., Широкова Е.А., Будтов В.П., Усманов Т.С., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 7. С. 1256.

Molecular Characteristics of *cis*-1,4-Polyisoprene upon the Formation of the Titanium Tetrachloride–Triisobutylaluminum Catalyst System in Turbulent Flow

V. P. Zakharov*, I. V. Sadykov**, K. S. Minsker†, Al. Al. Berlin***, and Yu. B. Monakov**

*Bashkir State University,
ul. Frunze 32, Ufa, 450074 Bashkortostan, Russia

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

***Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

Abstract—A method for modifying the microheterogeneous $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ catalyst system was developed, which is based on the hydrodynamic action on the catalyst particle size distribution and, as a consequence, on the molecular characteristics of *cis*-1,4-polyisoprene. The formation of propagation sites for macromolecules in a tubular prereactor operating in the turbulent-flow mode makes it possible to vary the isoprene polymerization rate over a wide range and leads to an increase in the average molecular masses of *cis*-1,4-polyisoprene and a decrease in the amount of the insoluble fraction of the polymer.