ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2006, том 48, № 8, с. 1391–1396

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.315.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА НА ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ[1]

© 2006 г. О. В. Сметанников, Е. А. Мушина, М. С. Чинова, В. М. Фролов, Ю. Я. Подольский, Г. Н. Бондаренко, Б. Ф. Шклярук, Е. М. Антипов

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 26.12.2005 г.
Принята в печать 27.02.2006 г.

Установлена высокая активность титан-магниевого катализатора в полимеризации изопрена с получением уникального термопластичного материала – синтетической гуттаперчи. Показано, что изменение условий полимеризации в широких пределах не влияет на содержание *транс*-1,4-звеньев в полимере. В отличие от натуральной гуттаперчи, кристаллическая фаза которой содержит смесь α- и β-кристаллических модификаций, синтетический *транс*-1,4-полиизопрен кристаллизуется только в α-моноклинной форме, температура плавления которой близка к 70°C. Плавление и последующая кристаллизация приводят к образованию стабильной β-кристаллической модификации с температурой плавления около 50°C.

Транс-1,4-полиизопрен (**ТПИ**), который также называется синтетической гуттаперчей, при комнатной температуре – термопластичный кристаллический полимер. В синтетических *транс*-1,4-изомерах полиизопрена, как и в природной гуттаперче, сочетаются твердость и жесткость с повышенной упругостью. ТПИ применяется в производстве твердых сортов резины, когда вулканизации подвергают отформованные изделия, что значительно повышает их стойкость к истиранию. ТПИ может быть использован также в производстве материалов медицинского назначения (ортопедия, восстановительная хирургия) и полимерных композитов [1, 2].

В литературе описаны самые различные катализаторы для получения полиизопрена со значительным содержанием *транс*-1,4-звеньев, такие как катионные, алфиновые и анионные. Описаны способы получения ТПИ полимеризацией изопрена в растворе в присутствии каталитических систем циглеровского типа, содержащих AlR_3 и $Ti(OR)_4$, включающих соединения ванадия VCl_3, VCl_4, $VOCL_3$, лантанидных катализаторов и систем на основе двух переходных металлов. Известны катализаторы на основе $TiCl_4$ в сочетании с магнийорганическими соединениями, которые характеризуются одинаковой стереоспецифичностью при полимеризации как бутадиена, так и изопрена (содержание *транс*-1,4-звеньев составляет 60–80%) [3].

Из-за сравнительно низкой эффективности используемых в настоящее время катализаторов и возникающих при их применении экологических проблем, а также из-за сложности процесса синтеза стоимость синтетической гуттаперчи очень высока.

В ИНХС им. А.В. Топчиева РАН проводились исследования по созданию титан-магниевых катализаторов (**ТМК**), эффективных в *транс*-полимеризации 1,3-диенов [4]. Результаты этих исследований легли в основу нового способа получения синтетической гуттаперчи полимеризацией изопрена на ТМК [5].

Следует отметить, что в области производства синтетической гуттаперчи на ТМК существенных успехов достигли китайские исследователи [6].

В данной работе представлены результаты исследований *транс*-1,4-полимеризации изопрена

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-08-117) и Фонда содействия развитию малых предприятий в научно-технической сфере программы "Старт" 2806/5249.

E-mail: smetannikov@ips.ac.ru (Сметанников Олег Владимирович).

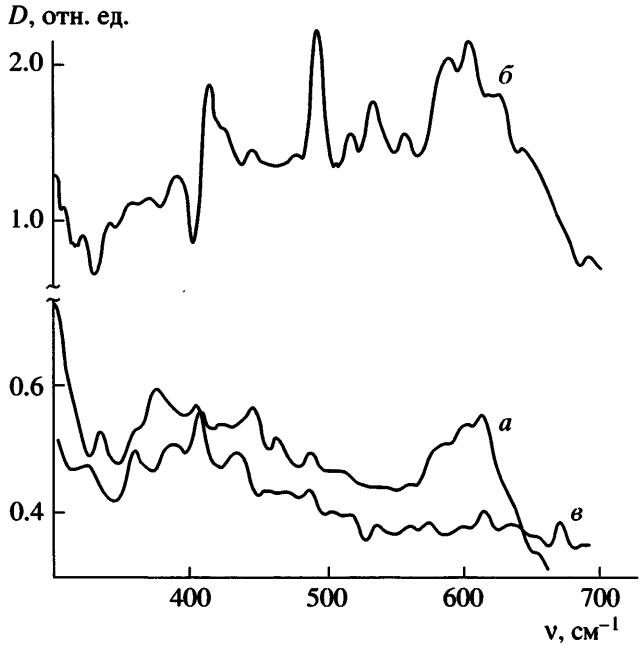

Рис. 1. ИК-спектры $MgCl_2$ (*а*), ТМК с преимущественным содержанием $TiCl_4$ (*б*) и ТМК с преимущественным содержанием $TiCl_3$ (*в*).

под влиянием ТМК в сочетании с триизобутилалюминием (**ТИБА**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ТПИ получали полимеризацией изопрена в среде алифатического растворителя (гексана, гептана или изопентана) в присутствии ТМК, представляющего собой хлорид титана, осажденный на мелкодисперсном дихлориде магния.

ТМК готовили реакцией $TiCl_4$ с безводным хлоридом магния, который получали разложением бутилмагнийхлорида избытком бутилхлорида согласно методике [4].

Содержание титана в ТМК составляло 1.2–6.0 мас. %. Все операции по подготовке мономеров и растворителей, а также по синтезу катализаторов осуществляли в атмосфере чистого аргона в стеклянных ампулах, реакторах, дилатометрах и автоклавах из нержавеющей стали. После завершения полимеризации полимеры обрабатывали метанолом с добавлением антиоксиданта (ионол 2246) и сушили в вакууме.

С целью обнаружения олигомеров изопрена проводили исследования продуктов реакции методом хроматомасс-спектрометрии на приборе LKB-2091 с использованием капиллярной колонки длиной 80 м и диаметром 0.25 мм (стационарная фаза апиезон L); энергия ионизирующих электродов 70 эВ в режиме от 60 до 210°С.

Термодинамические характеристики полиизопрена изучали методом ДСК на микрокалориметре DSC-30 (процессор TA-4000) фирмы "Mettler" со скоростью 10 град/мин.

Рентгенографические измерения выполняли на дифрактометре ДРОН-3М в режиме съемки "на прохождение" (асимметричный, фокусирующий на детектор, кварцевый монохроматор на первичном пучке); использовали CuK_α-излучение. Для управления гониометром и регистрации дифракционной картины дифрактометр оснащен программой Apparatus for X-ray Structural Analysis, разработанной в НИФХИ им. Л.Я. Карпова. Дифракционную картину сканировали в интервале углов дифракции $2\theta = 8°–38°$ с шагом $\Delta 2\theta = 0.04°$ и временем накопления $\tau = 10$ с. Обработку дифрактограмм проводили с помощью пакета PeakFit ver. 4.0; дифракционные линии аппроксимировали функцией Pearson VII.

Микроструктуру полимеров и состав катализаторов определяли методом ИК-спектроскопии. Образцы катализаторов готовили в виде суспензий в вазелиновом масле в сухой инертной атмосфере. Спектры регистрировали в герметичных кюветах со стеклами из CsI в области 1000–2000 $см^{-1}$ на спектрофотометре "Specord M-82".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектр $MgCl_2$ (рис. 1, спектр *а*) характеризуется широкими полосами 613 и 430 $см^{-1}$, принадлежащими концевым связям Mg–Cl, а полосы в области 280 $см^{-1}$ и ниже относятся к мостичным связям Mg–Cl.

В зависимости от условий приготовления ТМК содержал преимущественно $TiCl_4$ или $TiCl_3$. Увеличение координационного числа титана смещает полосы поглощения связей Ti–Cl в сторону длинных волн. ИК-спектр ТМК с преимущественным содержанием Ti^{4+} (спектр *б*), характеризуется наличием очень интенсивной полосы в области 490 $см^{-1}$, принадлежащей $TiCl_4$, а также смещенными в длинноволновую область полосами $MgCl_2$ (607 $см^{-1}$). При этом полосы 508 и 480 $см^{-1}$ относятся к $TiCl_4$, который координирован на

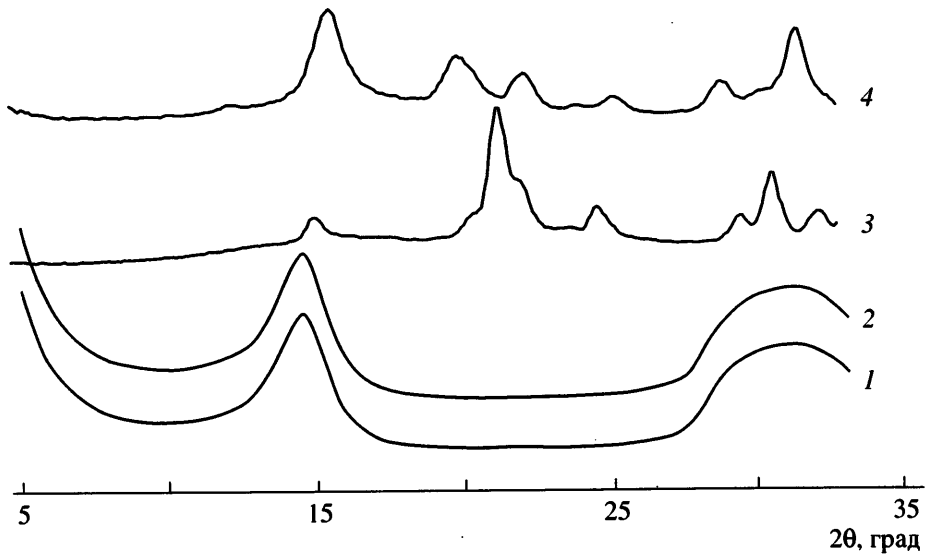

Рис. 2. Рентгенограммы $MgCl_2$ (*1*), ТМК с преимущественным содержанием Ti^{3+} (*2*), ТМК с преимущественным содержанием Ti^{3+} после выдержки на воздухе в течение двух суток (*3*), ТМК с преимущественным содержанием Ti^{4+} (*4*).

$MgCl_2$, а полосы 451, 432, 417, 400, 361 и 343 $см^{-1}$ – к $TiCl_3$ (спектр *в*), содержащему в координационной сфере $MgCl_2$. На координацию компонентов комплекса друг с другом указывает сильное расщепление полос.

Рентгеноструктурные исследования $MgCl_2$ и ТМК показали, что кривая рассеяния, соответствующая $MgCl_2$ (рис. 2, кривая *1*), в области углов $2\theta = 3.5°–10°$ имеет резко спадающий характер, а в интервалах 10°–16° и 27°–33° – широкие пики с максимумами при 14.5° и 32°. Такая картина характерна для высокодисперсных систем. Кривая, соответствующая ТМК (кривая *2*), практически совпадает с кривой $MgCl_2$. Это говорит об образовании $TiCl_3$ в процессе приготовления катализатора, поскольку известно, что кристаллические структуры $MgCl_2$ и $TiCl_3$ подобны [7]. Кривая *3* соответствует ТМК с преимущественным содержанием Ti^{3+}, выдержанному на воздухе в течение 2 суток. Кривая *4* характеризует ТМК с преимущественным содержанием Ti^{4+}. Изменение кристаллической структуры образцов, возможно, происходит в связи с образованием кристаллогидратов.

Полимеризацию изопрена на ТМК в сочетании с ТИБА проводили при 30–50°C, концентрации титана в реакционной зоне $10^{-4}–10^{-3}$ моль/л и мольном соотношении алюминий : титан = (20–100) : 1; концентрация изопрена в реакционной среде составляла 1–2 моль/л. Показано, что изменение параметров процесса полимеризации в широких пределах не оказывает влияния на содержание *транс*-1,4-звеньев в полиизопрене, что свидетельствует о стабильности *транс*-регулирующих активных центров в ТМК (табл. 1).

На рис. 3 приведена зависимость конверсии изопрена в процессе полимеризации от содержа-

Таблица 1. Полимеризация изопрена на ТМК в сочетании с ТИБА (продолжительность реакции 1 ч, $T = 30°C$)

Концентрация изопрена, моль/л	$[Ti] \times 10^3$, моль/л	Al : Ti, моль/моль	Конверсия, %	Содержание звеньев, мол. %	
				транс-1,4	3,4
1	1.0	30	95	97–98	2–3
	1.0	100	98	97	3
	0.5	30	74	96	4
2	0.5	20	70	98	2

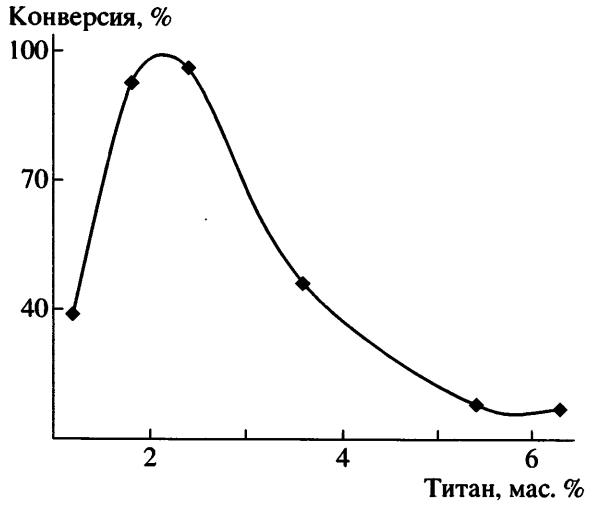

Рис. 3. Зависимость конверсии изопрена от содержания Ti в ТМК при полимеризации в следующих условиях: [Ti] = 1×10^{-3} моль/л, Al : Ti = = 30 моль/моль, концентрация изопрена 1 моль/л, T = 30°C, время реакции 2 ч.

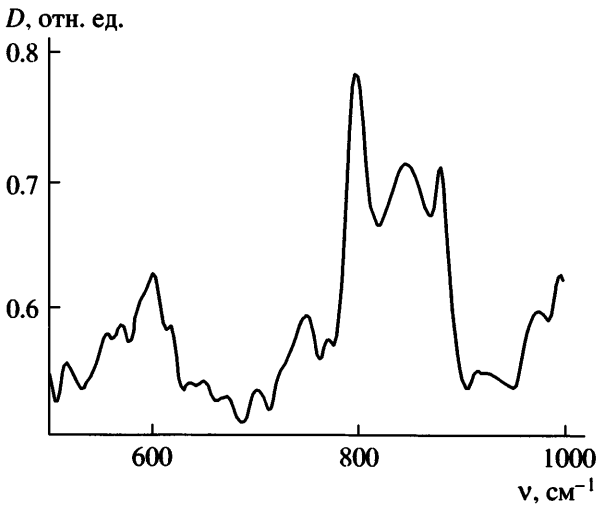

Рис. 4. ИК-спектр ТПИ (раствор в хлороформе).

ния титана в ТМК. Получена экстремальная зависимость ее от содержания закрепленного титана, типичная для нанесенного катализатора. Понижение доли переходного металла, активного в полимеризации, происходит при переходе от катализатора с изолированными активными центрами к "фазовому" катализатору. Наибольшую активность проявляет ТМК с содержанием титана 1.8–2.4 мас. %.

Лабораторное масштабирование полимеризации изопрена осуществляли в 6- и 20-литровых автоклавах цеха пилотных установок ООО "Тольяттикаучук". Процесс проводили при 30–40°C, концентрации изопрена в используемой заводской шихте 1.5 моль/л, концентрации титана (0.15–0.5) $\times 10^{-3}$ моль/л и соотношении Al : Ti = 10, 20 моль/моль (табл. 2). Во всех случаях полученный полимер представлял собой порошок белого цвета с большей или меньшей степенью агрегирования частиц в зависимости от условий опытов.

В ИК-спектрах образцов полиизопрена (рис. 4) присутствуют полосы, характерные для содержания 1,4-звеньев (840 $см^{-1}$), 3,4-звеньев (880 $см^{-1}$) и кристаллической фазы полимера (805 $см^{-1}$). Содержание *транс*-1,4-звеньев в полимере составляет 96–98%.

На рис. 5 приведены рентгенограммы насцентного ТПИ, свидетельствующие о том, что полимер имеет α-моноклинную кристаллическую модификацию. Согласно работе [8], α-полиморфа ТПИ кристаллизуется в моноклинную сингонию с параметрами элементарной ячейки a = 7.98 Å,

Таблица 2. Полимеризация изопрена в присутствии ТМК на пилотных установках (концентрация изопрена 1.5 моль/л, продолжительность полимеризации 6 ч)

Объем загрузки, л	[Ti] в ТМК, мас. %	[Ti] $\times 10^4$, моль/л	Al : Ti, моль/моль	Температура, °C	Конверсия изопрена, мас. %	Выход полимера, кг ТПИ/г Ti ч	Микроструктура звеньев, мас. %	
							транс-1,4	3,4
12	2.36	5	10	30	95	0.673	98	2
8	2.40	5	20	40	90	0.637	97	3
14	1.82	1.5	10	30	85	2.0	97	3
12	1.84	5	20	40	90	0.660	98	2

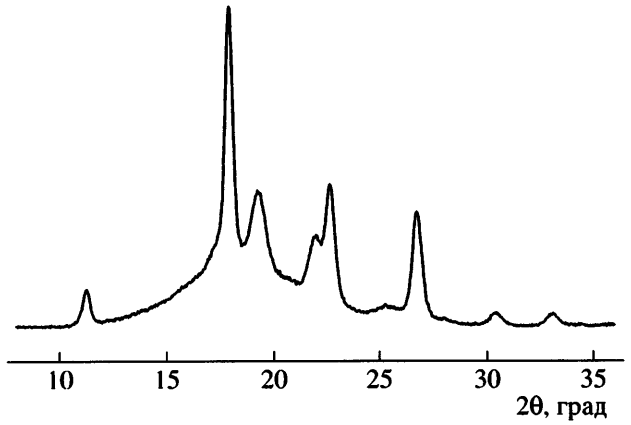

Рис. 5. Рентгенограмма синтетической гуттаперчи, полученной на ТМК.

b = 6.29 Å, c = 8.77 Å, β = 102°. Все дифракционные рефлексы насцентного полимера соответствуют только α-полиморфе ТПИ, с параметрами элементарной ячейки a = 8.03 Å, b = 6.34 Å, c = 8.801 Å, β = 103°. Степень кристалличности полимера около 80%.

ДСК-термограммы ТПИ представлены на рис. 6. При первом нагревании температура плавления образца приближается к 70°C, что также указывает на α-моноклинную кристаллическую модификацию насцентного полимера (отметим, что гуттаперча, получаемая на ванадиевых каталитических системах, не имеет столь совершенного кристаллического строения). Плавление и последующая кристаллизация приводят к образованию β-кристаллической модификации (второе

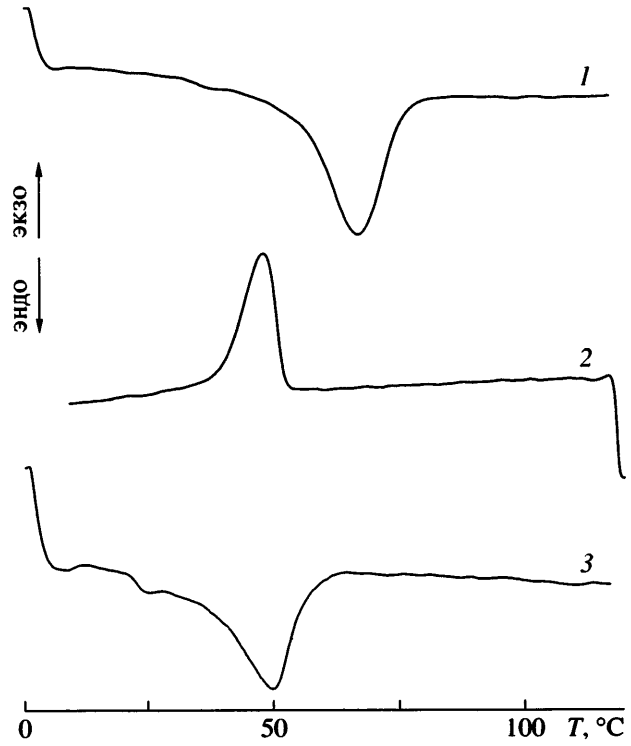

Рис. 6. ДСК-термограммы ТПИ: *1* – первое нагревание ($T_{пл}$ = 68°C, α-моноклинная форма), *2* – охлаждение, *3* – второе нагревание ($T_{пл}$ = 52°C, β-форма).

нагревание) с температурой плавления около 50°C.

Таблица 3. Свойства ТПИ и композиций на его основе

Образец	Относительное удлинение, %	Твердость по Шору, усл. ед.	Время отверждения, мин
ТПИ	481	126	–
Композиция 1	340/300*	96/90	10/16
Композиция 2	400/300	95/90	9/16

* В числителе – экспериментальные данные, в знаменателе – ТУ на композит.

Синтезированный ТПИ был использован для получения композитов. Как видно из табл. 3, материал по своим физико-химическим и медико-биологическим показателям полностью удовлетворяет техническим условиям.

Авторы выражают благодарность А.В. Реброву (ИНХС РАН) за проведение рентгеноструктурных исследований и обсуждение результатов работы, сотрудникам лаборатории изопреновых каучуков Центральной заводской лаборатории ООО "Тольяттикаучук" – за проведение пилотных испытаний, а также ООО "Элком и Ко" – за изготовление композитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 815.

2. *Шаталов В.П., Кривошеин В.В., Юдин В.П., Израйлит Л.Я., Радугина В.Н.* Синтетический *транс*-1,4-полиизопрен. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1976.

3. *Муллагалиев И.Р., Монаков Ю.Б.* // Высокомолек. соед. С. 2002. Т. 44. № 12. С. 2251.

4. *Мушина Е.А., Гавриленко И.Ф., Бородина И.А., Тинякова Е.И., Антипов Е.М., Бондаренко Г.Н., Подолький Ю.Я., Фролов В.М., Габутдинов М.С., Кренцель Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 453.

5. *Антипов Е.М., Арутюнов И.А., Габутдинов М.С., Гавриленко И.Ф., Гаврилов Ю.А., Кудряшов В.Н., Махина Т.К., Медведев Ч.Б., Мушина Е.А., Подольский Ю.Я., Тинякова Е.И., Фролов В.М., Черевин В.Ф., Юсупов Н.Х.* Пат. 2196782 Россия. 1996. // Б.И. 2003. № 2.

6. *Song J., Huang B., Yu D.* // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 82. № 1. P. 81.

7. *Dusseault J., Hsu Ch.* // Macromol. Chem. Phys. 1993. V. 194. № 2. P. 103.

8. *Takahashi Y., Sato T., Tadokoro H., Tanaka Y.* // J. Polym Sci., Phys. Ed. 1973. V. 11. № 3. P. 233.

Isoprene Polymerization on Titanium–Magnesium Catalysts

O. V. Smetannikov, E. A. Mushina, M. S. Chinova, V. M. Frolov, Yu. Ya. Podol'skii, G. N. Bondarenko, B. F. Shklyaruk, and E. M. Antipov

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The high activity of a titanium–magnesium catalyst in the polymerization of isoprene with formation of a unique thermoplastic material, synthetic gutta percha, was shown. It is established that a change in polymerization conditions over a wide range has no effect on the content of *trans*-1,4 units in the polymer. Unlike natural gutta percha with the crystalline phase containing a mixture of α- and β-crystalline modifications, the synthetic *trans*-1,4-polyisoprene crystallizes only in an α-monoclinic form, the melting temperature of which is close to 70°C. The melting followed by crystallization result in formation of a stable β-crystalline modification with melting temperature approximating 50°C.