

УДК 541.64:547.315:542.952

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ НЕОДИМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ОКСИДНЫЕ НОСИТЕЛИ¹

© 2006 г. В. А. Яковлев, И. Ф. Гавриленко, Г. Н. Бондаренко, О. В. Чаусова

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

Поступила в редакцию 28.12.2005 г.
Принята в печать 04.03.2006 г.

Изучена супензионная полимеризация бутадиена в гексане и толуоле под влиянием катализаторов, состоящих из версатата неодима, нанесенного на оксиды ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, алюмосиликат А-14, аэросил А-300 и белую сажу БС-200), и алюминийорганических соединений. В качестве последних использовали триизобутилалюминий и его сочетание с этилалюминийсесквихлоридом. Установлено, что активность и стереоспецифичность действия катализаторов сильно зависят от природы оксида. Наибольшей активностью обладают катализаторы на основе аэросила и белой сажи. С их участием получен полибутадиен, содержащий до 97.5% *цис*-1,4-звеньев.

В настоящее время наиболее перспективными для синтеза стереорегулярного *цис*-1,4-ПБ являются катализаторы на основе соединений неодима, поскольку полимеризация с их участием характеризуется экологической чистотой, а получаемый каучук – высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев и хорошими технологическими свойствами. Однако неодимовый ПБ обладает существенными недостатками. В частности, из-за чрезвычайно высокой линейности полимерной цепи этот каучук характеризуется повышенной хладотекучестью.

В работе [1] на примере полимеризации диенов под влиянием хроморганических соединений, закрепленных на поверхности оксидов кремния и алюминия, было показано, что оксид сильно влияет на активность и особенно стереоспецифичность действия катализатора. Кроме того, оксид остается прочно связанным с полимерной цепью и тем самым способствует улучшению физико-механических свойств каучука и резин на его основе [2].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН “Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе” (тема № 2).

E-mail: yakovlev@ips.ac.ru (Яковлев Владимир Александрович).

В настоящей работе мы изучали полимеризацию бутадиена под влиянием катализаторов на основе нанесенного на оксиды ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, алюмосиликат А-14, аэросил А-300, белая сажа БС-200) версатата неодима. Были найдены оптимальные условия подготовки оксидов (табл. 1). Оптимальными считались такие температура и время прогревания оксида, при которых наблюдалась максимальная активность катализатора, приготовленного на его основе. Нанесение неодима на поверхность носителя осуществляли путем взаимодействия версатата неодима формулы $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}]_3\text{Nd}$ с поверхностными гидроксильными группами оксида по схеме

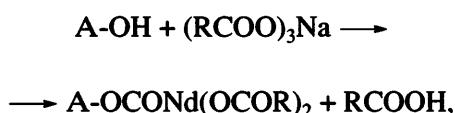


Таблица 1. Использованные оксиды и оптимальные условия их подготовки

Оксид	Удельная поверхность, м ² /г	Оптимальные условия прогревания в вакууме (~10 ⁻² мм рт. ст.)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	120	2 ч, 480°C
Алюмосиликат А-14	450	2 ч, 280°C
Аэросил А-300	300	1 ч, 360°C
Белая сажа БС-200	200	2 ч, 150°C

Таблица 2. Полимеризация бутадиена под влиянием катализаторов на основе Al_2O_3 и алюмосиликата А-14 ($[\text{C}_4\text{H}_6] = 2$ моль/л, гексан)

Оксид	Время, ч	Выход полимера, %	Содержание звеньев, %			[η], дл/г
			<i>цис</i> -1.4	<i>транс</i> -1.4	1.2	
Без оксида Al_2O_3	24	60	54.3	37.4	8.3	—
	12	53	84.7	11.8	3.5	—
	24	80	80.7	15.2	4.1	4.0
Алюмосиликат А-14	6	38	84.7	10.4	4.9	—
	10	89	84.0	10.5	5.0	3.0

Таблица 3. Полимеризация бутадиена под влиянием катализатора на основе аэросила А-300 ($[\text{C}_4\text{H}_6] = 2$ моль/л, гексан)

Содержание Nd на А-300, %	Время, ч	Выход полимера, %	Содержание звеньев, %			[η], дл/г
			<i>цис</i> -1.4	<i>транс</i> -1.4	1.2	
Без А-300	30	56	54.1	37.6	8.3	—
	2	93	91.8	4.8	3.4	2.8
	2	76	91.5	5.0	3.5	—
	16	70	91.6	5.0	3.4	2.7
	15	22	90.5	5.9	3.6	—
	15	10	90.0	8.0	2.0	—

где А – поверхность оксида, R – алкил C_9H_{19} . Возможность закрепления соединения переходного металла на поверхности оксидов кремния и алюминия за счет реакции с поверхностными гидроксильными группами ранее была показана на примере металлоорганических соединений хрома [3] и алcoxида неодима [4]. Полученные модифицированные оксиды использовали в качестве компонентов катализаторов для полимеризации бутадиена. В качестве алкилирующего агента применяли триизобутилалюминий. В табл. 2 приведены результаты полимеризации под влиянием катализаторов на основе Al_2O_3 и алюмосиликата А-14. Видно, что катализаторы обладают небольшой активностью, и образующийся ПБ характеризуется не очень высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев (<85%), хотя стереспецифичность их действия значительно выше, чем у катализатора без оксида.

В табл. 3 приведены результаты полимеризации под влиянием катализаторов на основе модифицированного аэросила. В данном случае катализаторы характеризуются значительно большей активностью и стереспецифичностью действия,

а ПБ содержит уже 90% и более *цис*-1,4-звеньев. Обращает на себя внимание тот факт, что активность катализатора понижается с увеличением концентрации неодима на поверхности аэросила. Вероятно, это может быть связано с ассоциацией версатата при его высокой концентрации на поверхности носителя. Наиболее активный и стереоспецифичный катализатор получен на основе аэросила, содержащего около 1% неодима. Повысить активность и стереоспецифичность катализатора на основе аэросила можно добавлением к нему электроноакцепторного компонента – этилалюминийсесквихlorida (ЭАСХ). Экспериментальные результаты представлены в табл. 4. Такое влияние добавки ЭАСХ обусловлено, по-видимому, заменой версататной группы у атома неодима на ион хлора. Аналогичное влияние добавка ЭАСХ оказывает и при полимеризации бутадиена под действием катализатора на основе модифицированной белой сажи. Необходимо отметить, что во всех случаях в полимере имеется фракция (8–14%), прочно связанная с оксидом, что делает полимер более жестким и избавляет его от хладотекучести.

Таблица 4. Влияние добавки ЭАСХ на активность и стереоспецифичность катализатора на основе аэросила А-300 и белой сажи БС-200

Растворитель	[C ₄ H ₆], моль/л	Мольное соотношение Cl : Nd, (Cl вводили с ЭАСХ)	Время, ч	Выход полимера, %	Содержание звеньев, %		
					цис-1.4	транс-1.4	1.2
А-300							
гексан	2.0	0	10	90	91.7	4.9	3.4
	1.7	1.1	4	100	95.9	3.5	0.6
	1.1	2.1	2	99	95.6	4.2	0.2
	1.6	2.7	3	88	95.9	3.4	0.7
толуол	1.9	2.2	2	100	96.4	2.9	0.7
	1.6	2.7	1	93	96.8	2.7	0.5
БС-200							
гексан	2	0	3	56	94.6	2.5	2.9
		2		100	95.4	3.0	1.6
толуол	2	0	3	66	92.4	4.6	3.0
		2		92	94.2	4.1	1.7

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что катализаторы на основе версатата неодима, нанесенного на аэросил А-300 и белую сажу БС-200, с добавкой ЭАСХ проявляют высокую активность и стереоспецифичность действия при полимеризации бутадиена и могут представить практический интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бутадиен полимеризационной чистоты, полученный с Ефремовского завода синтетического каучука, освобождали от стабилизатора переиспарением, затем последовательно выдерживали над прокаленным оксидом алюминия и молекулярными ситами А4 и хранили под вакуумом в стеклянных ампулах с металлическим вентилем.

Растворители (гексан и толуол) очищали по общепринятой методике для работы с металлоорганическими соединениями, перегоняли и хранили над натриевой проволокой.

Соединения неодима на поверхность оксидов наносили следующим образом. Навеску оксида в атмосфере сухого аргона помещали в ампулу и прогревали в вакууме в предварительно найденных оптимальных условиях, приведенных в табл. 1, затем в атмосфере аргона заливали раствор версатата неодима в гексане, перемешивали 0.5 ч при комнатной температуре. После этого

раствор деканттировали, осадок несколько раз промывали гексаном, который соединяли с декантированным раствором, и в полученной смеси трилонометрическим методом определяли содержание неодима. По разности между содержанием неодима в исходном растворе и в слитой смеси находили количество неодима, закрепленное на поверхности оксида. Таким способом удается закрепить на поверхности Al₂O₃, алюмосиликата А-14 и белой сажи БС-200 около 1% неодима и лишь на аэросиле можно закрепить до 7.5% неодима.

Полимеризацию бутадиена проводили в запаянных стеклянных ампулах при 50°C; концентрация бутадиена 2 моль/л; навеска оксида 0.2 г; во всех случаях, кроме аэросила в табл. 3, содержание неодима на поверхности оксида 1%; мольное отношение *i*-Bu₃Al:Nd-30; общий объем смеси 15 мл. К обработанному описанным способом оксиду добавляли растворитель и мономер, ампулу запаивали в атмосфере аргона и выдерживали в термостате, периодически перемешивая. По окончании полимеризации полимер осаждали метанолом, содержащим антиоксидант 2,2'-метилен-бис(4-метил-6-*трет*-бутилфенол) и высушивали в вакууме. Для определения характеристической вязкости и микроструктуры полимера его растворяли в большом количестве растворителя и центрифугировали для отделения фракций, прочно связанной с оксидом. Микроструктуру по-

лимеров оценивали методом ИК-спектроскопии в пленке, отлитой на пластинку из бромистого калия из раствора полимера в бензole. Характеристическую вязкость измеряли в толуоле при 30°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стефановская Н.Н., Шмонина В.Л., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 4. С. 862.
2. Гавриленко И.Ф., Ситникова В.В., Соколова В.Л., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 9. С. 1556.
3. Шмонина В.Л., Стефановская Н.Н., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 3. С. 647.
4. Черненко Г.М., Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 2. С. 536.

Polymerization of Butadiene Initiated by Neodymium Catalysts Applied on Oxide Supports

V. A. Yakovlev, I. F. Gavrilenko, G. N. Bondarenko, and O. V. Chausova

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

Abstract—The suspension polymerization of butadiene in hexane and toluene in the presence of catalysts composed of organoaluminum compounds and neodymium versatate applied on oxides (Al_2O_3 , aluminum silicate A-14, Aerosil A-300, and white soot BS-200) has been studied. Triisobutylaluminum and its combination with ethylaluminum sesquichloride are used as organoaluminum compounds. The activity and stereospecificity of the catalysts has been found to strongly depend on the nature of oxides. Catalysts based on Aerosil and white soot appear to be the most active. With the use of these catalysts, polybutadiene containing to 97.5% 1,4-*cis*-units has been synthesized.