

УДК 541.64:547(315.2+29)

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $TiCl_4$ –ТРИХЛОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА

© 2008 г. В. А. Розенцвет, В. Г. Козлов, Э. Ф. Зиганшина, Н. П. Борейко

Институт экологии Волжского бассейна Российской академии наук
445003 Тольятти, ул. Комзина, 10

Поступила в редакцию 10.09.2007 г.
Принята в печать 20.02.2008 г.

Каталитическая система $TiCl_4$ –трихлоруксусная кислота позволяет с высоким выходом получать катионный полизопрен с различными молекулярными параметрами. При низких концентрациях мономера полизопрен имеет мономодальное молекулярно-массовое распределение. При повышенных концентрациях мономера с ростом конверсии наблюдается значительное увеличение полидисперсности полизопрена за счет реакции передачи цепи на полимер и образования разветвлений. Рост соотношения трихлоруксусной кислоты к $TiCl_4$ в катализаторе и общей концентрации каталитического комплекса приводит к снижению средних ММ образующегося катионного полизопрена вследствие реакции передачи цепи на трихлоруксусную кислоту.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на значительное количество работ, посвященных катионной полимеризации изопрена, в литературе практически отсутствуют достоверные сведения о кинетике полимеризации и влиянии условий синтеза на молекулярные параметры получаемого полизопрена [1–5]. В работах [6, 7] описана катионная полимеризация изопрена под действием $TiCl_4$ в гептане и толуоле. В “сухих” растворителях $TiCl_4$ не вызывал полимеризацию изопрена [6], однако при добавке в систему влажного гептана был получен с низким выходом (6 мас. % за 3 ч процесса) порошкообразный нерастворимый полизопрен. Такие низкие скорости полимеризации не позволяют достоверно изучить кинетические особенности катионной полимеризации в широком интервале конверсии мономера. Поэтому мы сосредоточили свое внимание на изучении полимеризации в присутствии каталитических систем с добавкой такого компонента, который позволил бы на несколько порядков увеличить скорость полимеризации и, таким образом, “нивелировать” влияние неконтролируемых количеств воды в растворителе и мономере. В качестве компонента каталитической системы на основе $TiCl_4$ была использована трихлоруксусная кислота (ТХУК).

E-mail: rozentsvet@mail.ru (Розенцвет Виктор Александрович).

Сведения по катионной полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4$ –ТХУК в литературе практически отсутствуют, за исключением единичного опыта, описанного в работе [5].

В настоящей работе исследованы кинетические закономерности полимеризации изопрена под действием каталитической системы $TiCl_4$ –ТХУК, а также влияние условий синтеза на молекулярные параметры образующегося полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали изопрен производства закрытого акционерного общества “Тольяттикаучук” следующего состава, мас. %: изопрен – 99.4, 2-метилбутен-2 – 0.3, 2-метилбутен-1 – 0.2, 3-метилбутен-1 – 0.1. Перед проведением полимеризации изопрен промывали водой, сушили цеолитами марки NaX и перегоняли над CaH_2 в токе аргона. Содержание микропримесей в изопрене, мас. %: вода – менее 1×10^{-3} , циклопентадиен – 1×10^{-4} , диметоксиметан – 5×10^{-4} , карбонильные (в расчете на ацетон) – 2×10^{-3} , ацетиленовые – 1×10^{-3} . Растворитель – хлористый метилен (“Fluka”) перегоняли над CaH_2 в токе аргона. ТХУК (“Fluka”) и $TiCl_4$ (“Fluka”) использовали без дополнительной очистки.

Полимеризацию проводили в предварительно прогретых в высоком вакууме стеклянных ампулах в атмосфере очищенного аргона. Каталитический комплекс готовили в отдельной стеклянной ампуле, смешивая заданные количества растворов $TiCl_4$ и ТХУК в хлористом метилене.

Катализатор дезактивировали смесью окиси пропилена и метанола (1 : 1 по объему). Полимер выделяли отгонкой растворителя и непрореагировавшего мономера из ампул под вакуумом при 40°C.

Важно отметить, что в связи с высокой начальной скоростью катионной полимеризации изопрена необходимо поддерживать строгую изотермичность процесса, особенно в начальный период. В данной работе изменения температуры в течение всего процесса полимеризации не превышали 1–2°C. Это достигалось уменьшением общего объема реакционной массы в ампулах до 0.5–1 мл и высокой скоростью перемешивания. Воспроизводимость по конверсии мономера в кинетических экспериментах составляла ± 2 отн. %.

Содержание нерастворимой гель-фракции в полимере определяли экстракцией в аппарате Сокслета в кипящем толуоле в течение 24 ч. Растворимую часть полимера – золь-фракцию отделяли от гель-фракции на центрифуге из раствора полимера в гексане. Молекулярные параметры золь-фракции полимера измеряли на жидкостном хроматографе “Waters-Alliance GPCV-2000”, снабженном двумя детекторами (вискозиметрическим и рефрактометрическим) и набором стирогелевых колонок с размером пор 500 (HR-2), 10^3 (HR-3), 10^4 (HR-4) и 10^6 Å (HR-6). Фактор разветвленности g определяли как отношение фактической вязкости образца и расчетной характеристической вязкости линейного полимера такой же ММ. Элюент толуол, скорость элюирования 1 мл/мин, температура 30°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические кривые полимеризации изопрена при различной исходной концентрации мономера в хлористом метилене приведены на рис. 1. Как следует из рисунка, процесс полимеризации имеет ярко-выраженный нестационарный характер. Независимо от исходной концентрации мономера на начальном участке процесса наблюда-

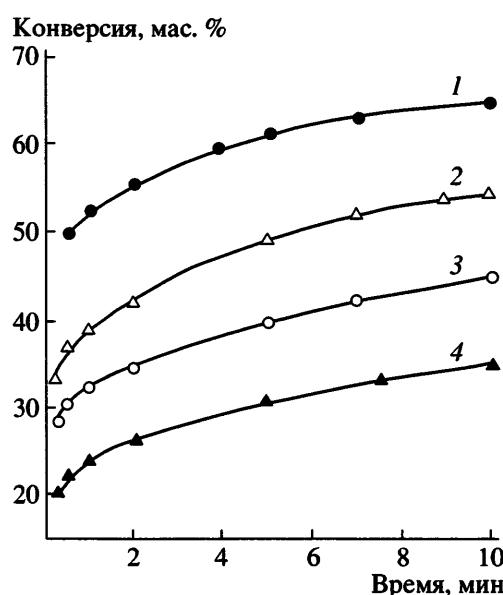


Рис. 1. Влияние времени полимеризации на конверсию мономера при исходной концентрации изопрена 1.0 (1), 4.0 (2), 6.0 (3) и 8.0 моль/л (4). Условия полимеризации: $[TiCl_4] = 0.01$, $[T\text{ХУК}] = 0.02$ моль/л, $T = 20^\circ\text{C}$.

ется наиболее высокая скорость полимеризации, которая значительно снижается с увеличением конверсии мономера. Сходные особенности изменения конверсии в ходе процесса отмечены в работах [6–9], где описана катионная полимеризация изопрена, циклопентадиена и пиперилена на аналогичных каталитических системах. Такой характер зависимости конверсии от времени связывают с частичной “нейтрализацией” катионного активного центра π -электронами двойных связей образующихся полимерных цепей полидиенов, что приводит к значительному падению скорости по мере протекания процесса [7, 9]. С другой стороны, в литературе описаны аналогичные особенности и для катионной полимеризации олефинов [10]. В этом случае снижение скорости полимеризации с ростом конверсии мономера объясняется уменьшением активности катионного реакционного центра за счет изменения его структуры при удлинении полимерной цепи. Не исключено, что такое же явление может иметь место и при катионной полимеризации 1,3-диенов.

Начальная скорость полимеризации изопрена (скорость за время процесса 30 с) с увеличением концентрации мономера возрастает до значений концентрации мономера 6.0–7.0 моль/л, а затем

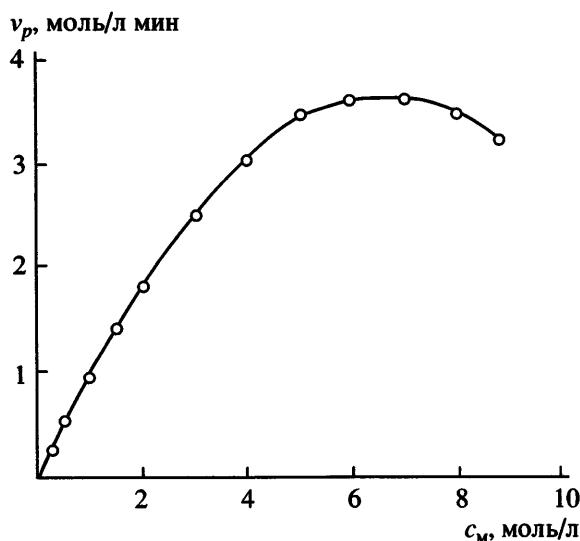


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации v_p от исходной концентрации мономера c_m .

несколько уменьшается (рис. 2). Снижение начальной скорости полимеризации при высоких концентрациях мономера было отмечено при катионной полимеризации *цис,цис*-циклоокта-1,3-диена на каталитической системе $TiCl_4\text{--H}_2O$ в хлористом метилене [11].

Результаты определения молекулярных параметров полизопрена, полученного при различной конверсии мономера и его исходной концентрации, приведены в табл. 1. При низкой концентрации мономера (1.0 моль/л) с увеличением конверсии изопрена наблюдалось некоторое возрастание средних ММ полимера и его полидисперсности. При исходной концентрации изопрена 2.0 моль/л и конверсии мономера 78.5 мас. % происходит значительное повышение M_w и полидисперсности M_w/M_n полимера. При более высоких исходных концентрациях мономера (4.0 моль/л и выше) также существуют значения конверсии мономера, при которых M_w и M_w/M_n полизопрена скачкообразно растут. Кроме того, при высоких концентрациях мономера, начиная с определенного уровня конверсии, наблюдается образование нерастворимой гель-фракции. С момента образования гель-фракции в полимере ММ, а также полидисперсность растворимой золь-фракции значительно уменьшаются.

На рис. 3 приведены хроматограммы полизопрена, полученного при различной конверсии мо-

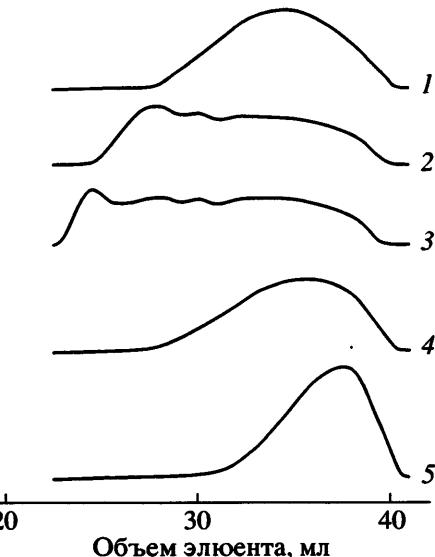


Рис. 3. Хроматограммы полизопрена, полученного при конверсии мономера 20.5 (1), 30.6 (2), 33.2 (3), 45.1 (4) и 61.0 мас. % (5). $c_m = 8.0$ моль/л, $[TiCl_4] = 0.01$, [ТХУК] = 0.02 моль/л, $T = 20^\circ C$.

номера. Видно, что при конверсии мономера 20.5 мас. % кривая ММР имеет унимодальный характер (кривая 1). При дальнейшей полимеризации значительное повышение M_w и M_w/M_n полимера связано с образованием высокомолекулярной фракции в полимере (кривые 2 и 3). Начиная с конверсии мономера 45.1 мас. %, образуется нерастворимая гель-фракция (табл. 1), и вид кривой ММР растворимой золь-фракции вновь становится унимодальным (кривая 4). Это связано с тем, что в процесс гелеобразования в первую очередь вовлекаются наиболее высокомолекулярные фракции полимера. Дальнейшее увеличение конверсии приводит к росту содержания гель-фракции (табл. 1), сужению ММР и снижению средних молекулярных масс золь-фракции (кривая 5).

На рис. 4 приведены логарифмические зависимости характеристической вязкости от ММ полимера для двух образцов полизопрена, полученных при исходной концентрации мономера 8.0 моль/л и конверсиях 20.5 и 30.6 мас. %. При конверсии 20.5 мас. % (рис. 4а) фактор разветвленности g равен единице во всей области ММ, что свидетельствует об отсутствии разветвленных макромолекул. При конверсии 30.6 мас. % (рис. 4б) в области высоких ММ ($\lg M > 4.5$) значение g становится меньше единицы; это указывает на то, что высокомолекулярные фракции

Таблица 1. Зависимость конверсии мономера, содержания гель-фракции и молекулярных параметров золь-фракции полимера от времени полимеризации при различной исходной концентрации мономера c_m

c_m , моль/л	Время, мин	Конверсия мономера, мас. %	Гель-фракция, мас. %	Молекулярные параметры золь-фракции		
				$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1.0	0.50	49.9	0	2.7	5.3	2.0
	10.00	64.9	0	3.0	7.0	2.3
	60.00	76.6	0	3.7	10.0	2.7
	1440.00	98.2	0	3.9	14.5	3.7
2.0	0.50	46.0	0	3.3	8.8	2.7
	6.00	57.4	0	4.0	17.2	4.3
	120.00	78.5	0	6.7	100.4	15.0
	1440.00	98.7	0	7.0	530.5	75.8
4.0	0.25	33.2	0	4.5	16.0	3.6
	0.50	36.8	0	4.6	27.7	6.0
	5.00	49.2	0	9.5	387.0	40.7
	9.00	54.0	43.4	8.5	350.8	41.3
	120.00	98.0	75.4	1.8	15.5	8.6
6.0	0.25	28.0	0	4.3	19.2	4.5
	0.50	30.5	0	4.9	79.4	16.2
	5.00	39.6	0	5.7	306.4	53.8
	25.00	53.3	66.1	3.4	24.0	7.1
	1440.00	99.1	88.1	1.8	12.8	7.1
8.0	0.25	20.5	0	3.3	16.9	5.1
	5.00	30.6	0	5.5	187.3	34.1
	7.50	33.2	0	5.5	421.4	76.6
	30.00	45.1	69.0	3.3	23.1	7.0
	180.00	61.0	77.1	2.7	7.2	2.7

Примечание. Условия полимеризации указаны на рис. 1.

полимера разветвлены [12]. Степень разветвленности макромолекул возрастает с увеличением ММ фракций. Таким образом, скачкообразное повышение M_w и M_w/M_n с увеличением конверсии мономера (табл. 1) связано с образованием разветвленных макромолекул, которые при дальнейшей полимеризации переходят в нерастворимую гель-фракцию.

Причиной образования разветвленных и сшитых структур, по-видимому, является передача цепи на полимер, роль которой возрастает с увеличением концентрации полимера в реакционной массе.

Было исследовано влияние состава катализитического комплекса и его концентрации на полимеризацию изопрена. На рис. 5 представлены кинетические кривые полимеризации изопрена при

различной концентрации ТХУК и постоянном содержании $TiCl_4$ в системе. В отсутствие ТХУК полимеризация протекает с низкой скоростью (рис. 5, кривая 1). С повышением соотношения ТХУК : $TiCl_4$ скорость процесса значительно возрастает (рис. 1, кривые 2–5), что связано, по-видимому, с увеличением числа активных центров полимеризации. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации ТХУК в системе (кривая 1) показана на рис. 6. На начальном участке зависимость имеет линейный характер. Начиная с концентрации ТХУК 0.02 моль/л, что соответствует мольному соотношению ТХУК : $TiCl_4$, равному 2.0, зависимость выходит на насыщение. Отсекаемый на оси ординат участок характеризует скорость полимеризации в отсутствие ТХУК.

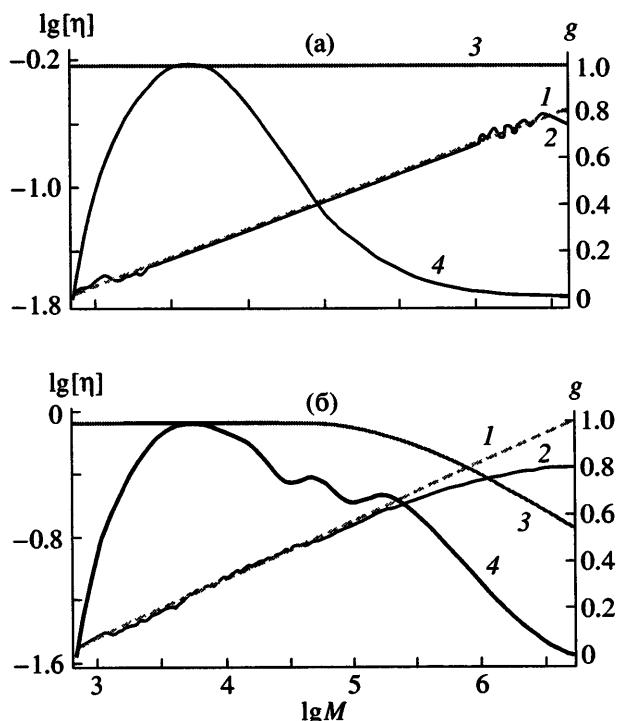


Рис. 4. Логарифмические зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ (1, 2) и фактора ветвленности g (3) от молекулярной массы M ; 4 – кривая ММР полизопрена, полученного при $c_m = 8.0$ моль/л и конверсии мономера 20.5% (а) и 30.6 мас. % (б). 1 – расчет, 2 – эксперимент. $[\text{TiCl}_4] = 0.01$, $[\text{TXUK}] = 0.02$ моль/л, $T = 20^\circ\text{C}$.

Зависимость начальной скорости полимеризации от суммарной концентрации катализитического комплекса ($\text{TiCl}_4 + \text{TXUK}$) также представлена на рис. 6 (кривая 2). Указанная зависимость близка к линейной, однако в области низких концентраций катализитического комплекса наблюдается заметный S-образный перегиб, возможно, связанный с взаимодействием части катализитического комплекса с неконтролируемыми микропримесями в мономере и растворителе.

В табл. 2 приведены результаты определения молекулярных параметров полимера, полученного при различной концентрации TXUK и продолжительности полимеризации. В отсутствие TXUK образование гель-фракции в полимере начинается уже при конверсии мономера 28%, а растворимая фракция полимера характеризуется очень высоким значением полидисперсности. Увеличение содержания TXUK в катализаторе приводит к повышению значений конверсии мономера, при которых начинается формирование гель-фракции; при содержании TXUK, равном

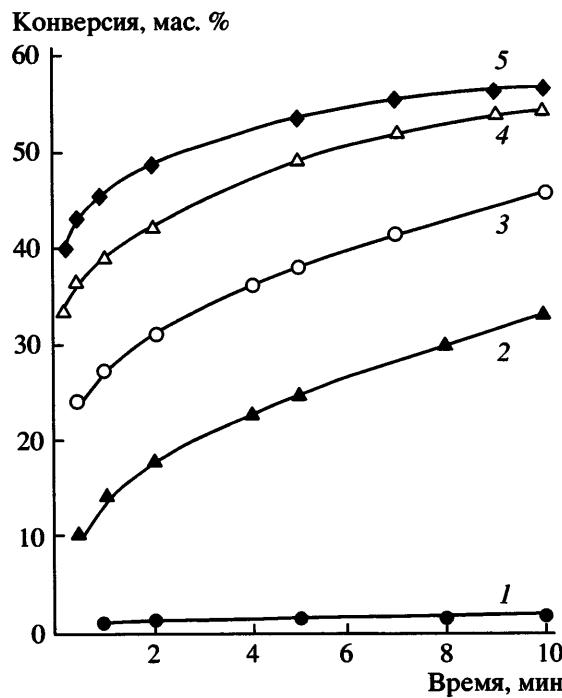


Рис. 5. Влияние времени полимеризации на конверсию мономера при исходной концентрации TXUK в системе 0 (1), 0.005 (2), 0.010 (3), 0.020 (4) и 0.050 (5). Условия полимеризации: $c_m = 4.0$ моль/л, $[\text{TiCl}_4] = 0.01$, $T = 20^\circ\text{C}$.

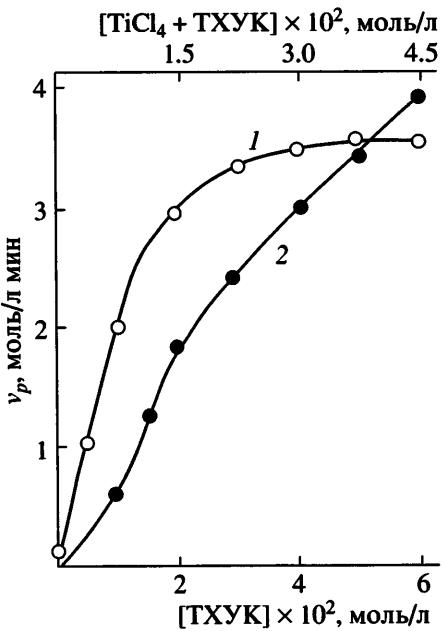


Рис. 6. Зависимость начальной скорости полимеризации v_p от концентрации TXUK (1) и катализитического комплекса $\text{TiCl}_4 + \text{TXUK}$ (2). 1 – $[\text{TiCl}_4] = 0.01$ моль/л, 2 – мольное соотношение TXUK : $\text{TiCl}_4 = 2 : 1$.

0.05 моль/л, гель-фракция в исследованном интервале конверсии мономера не образуется. Кроме того, концентрация ТХУК в системе в значительной степени определяет уровень средних ММ полимера (рис. 7). Так, при близких конверсиях мономера (36.8–38.5 мас. %) с увеличением содержания ТХУК от 0.01 до 0.05 моль/л среднечисленные ММ полизопрена падают с 9.6×10^3 до 2.1×10^3 , а полидисперсность – с 56.3 до 3.8 (табл. 2, рис. 7).

Известно, что одной из основных реакций ограничения цепи при катионной полимеризации 1,3-диенов является передача цепи на мономер, что приводит к получению полимеров с относительно низкой ММ [2]. Результаты по изменению молекулярных характеристик полизопрена в зависимости от содержания ТХУК в исследуемой каталитической системе свидетельствуют о том, что ТХУК также является эффективным агентом ограничения растущей цепи. С этим связано и наблюдаемое повышение значений “пороговых” конверсий мономера, при которых происходит образование нерастворимой гель-фракции, так

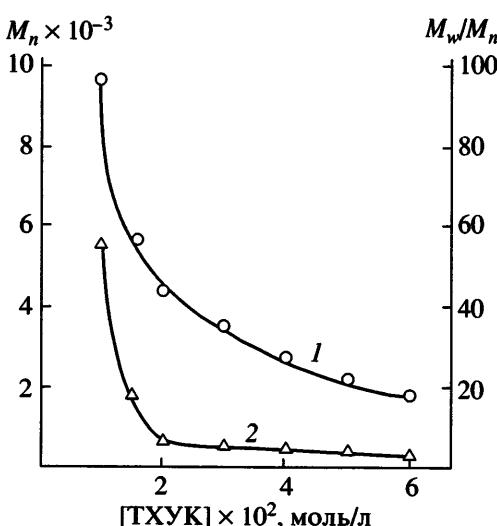


Рис. 7. Зависимость M_n (1) и полидисперсности полизопрена M_w/M_n (2) от концентрации ТХУК в системе. $c_m = 4.0$ моль/л, $[TiCl_4] = 0.01$, конверсия мономера 36.8–38.5 мас. %.

как в процесс сшивки полимерных цепей вовлекаются в первую очередь наиболее высокомолекулярные фракции полимера (табл. 2).

Таблица 2. Зависимость конверсии мономера, содержания гель-фракции и молекулярных параметров золь-фракции полимера от времени полимеризации и концентрации ТХУК

[ТХУК], моль/л	Время, мин	Конверсия мономера, мас. %	Гель-фракция, мас. %	Молекулярные параметры золь-фракции		
				$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
0	1.00	1.2	0	–	–	–
	360.00	10.8	0	–	–	–
	1440.00	28.0	6.9	3.3	152.3	46.2
	1.00	27.9	0	7.5	59.8	8.0
0.01	5.00	37.5	0	9.6	542.0	56.3
	7.00	42.0	10.2	9.2	430.1	46.8
	15.00	53.5	66.7	2.4	26.9	11.2
	120.00	90.9	82.3	2.6	16.3	6.3
0.03	0.25	37.0	0	3.4	16.7	4.9
	0.50	41.8	0	3.5	19.6	5.6
	5.00	51.9	0	4.4	53.2	12.1
	15.00	54.6	0	5.9	121.9	20.5
	60.00	61.7	31.0	5.4	379.5	69.3
	180.00	80.5	55.8	2.5	55.4	21.8
0.05	0.25	38.5	0	2.1	8.0	3.8
	0.50	43.8	0	2.4	10.9	4.6
	15.00	58.7	0	3.6	18.8	5.2
	120.00	61.9	0	4.7	32.9	6.9
	1440.00	64.0	0	4.5	125.8	27.8

Примечание. Данные для [ТХУК] = 0.02 моль/л представлены в табл. 1 для образца с концентрацией мономера 4.0 моль/л.

Изменение концентрации катализитического комплекса ($TiCl_4 + TCA$) при постоянном мольном соотношении ТХУК : $TiCl_4$, равном двум, приводит к получению полимеров с близкими молекулярными характеристиками, приведенными в табл. 2 (при условии одинаковой концентрации ТХУК в системе). Это свидетельствует о том, что $TiCl_4$ не играет существенной роли в процессах ограничения растущей цепи.

Таким образом, катализитическая система $TiCl_4$ -ТХУК позволяет с высоким выходом получать полизопрен с различными молекулярными параметрами. При низких концентрациях мономера полизопрен имеет унимодальное ММР. При повышенных концентрациях мономера с ростом конверсии наблюдается значительное увеличение полидисперсности продукта за счет протекания реакции передачи цепи на полимер и образования разветвленных структур. Дальнейшее увеличение конверсии приводит к образованию нерастворимой гель-фракции в результате реакции сшивки разветвленной фракции полимера. Повышение соотношения ТХУК : $TiCl_4$ в катализаторе и общей концентрации катализитического комплекса приводит к снижению средних ММ образующегося полизопрена вследствие реакции передачи цепи на ТХУК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kennedy J.P., Marechal E. Carbocationic Polymerization. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1982.
2. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Катализическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990.
3. Gaylord N.G. // Pure Appl. Chem. 1970. V. 23. № 2–3. P. 305.
4. Matyska B., Antropiola H., Svestka M., Gaylord N.G. // J. Macromol. Sci., Chem. 1970. V. 4. № 7. P. 1529.
5. Vohlidal J., Bohackova V., Matyska B. // J. Chim. Phys. 1972. V. 69. № 3. P. 556.
6. Matyska B., Mach K., Vodehnal J., Kossler I. // Coll. Czech. Chem. Commun. 1965. V. 30. № 9. P. 2569.
7. Gaylord N.G., Matyska B., Mach K., Vodehnal J. // J. Polym. Sci. A-1. 1966. V. 4. № 10. P. 2493.
8. Imanishi G., Kohjiva S., Okamura S. // J. Macromol. Sci., Chem. 1968. V. 2. № 3. P. 471.
9. Розенцвет В.А., Егоричева С.А., Матвеева Ж.А., Пантух Б.И., Лившиц Р.М. // Пром. синт. каучука, шин и резиновых технических изделий. 1987. № 4. С. 8.
10. Storey R.F., Thomas Q.A. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 14. P. 5065.
11. Mondal M.A.S., Young R.N. // Eur. Polym. J. 1971. V. 7. № 4. P. 523.
12. Zimm B.H., Kilb R.W. // J. Polym. Sci. 1959. V. 37. № 1. P. 19.

Cationic Polymerization of Isoprene in the Presence of the $TiCl_4$ -Trichloroacetic Acid Catalyst System

V. A. Rozentsvet, V. G. Kozlov, E. F. Ziganshina, and N. P. Boreiko

Volga Basin Ecology Institute, Russian Academy of Sciences,
ul. Komzina 10, Tolyatti, 445003 Russia
e-mail: rozentsvet@mail.ru

Abstract—Cationic polyisoprene characteristic of different molecular parameters can be obtained with high yields in the presence of the $TiCl_4$ -trichloroacetic acid catalyst system. At low monomer concentrations, polyisoprene has a unimodal molecular-mass distribution. At elevated monomer concentrations, the polydispersity of polyisoprene increases significantly with conversion because of chain transfer to the polymer and branching. As the $TiCl_4$ /trichloroacetic acid ratio in the catalyst and the total concentration of the catalytic complex increase, the average molecular masses of the produced cationic polyisoprene decrease as a result of chain transfer to trichloroacetic acid.