

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б. 2008, том 50, № 6, с. 1086–1091

УДК 541.64:547(315.2+322)

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА НА ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩЕЙ *транс*-РЕГУЛИРУЮЩЕЙ НЕОДИМ-МАГНИЕВОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ В ПРИСУТСТВИИ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА¹

© 2008 г. Ю. Б. Монаков, Н. В. Дувакина, И. А. Ионова

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

Поступила в редакцию 26.03.2007 г.

Принята в печать 10.01.2008 г.

Изучена полимеризация бутадиена в толуоле под действием каталитической системы $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF} - \text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$ (TBF – трибутилфосфат) в присутствии четыреххлористого углерода. Процесс полимеризации является нестационарным с медленным инициированием. Добавка четыреххлористого углерода способствует увеличению каталитической активности системы. Продукты полимеризации имеют невысокие ММ и полидисперсность. Содержание 1,4-*транс*-звеньев в полимере составляет 95%.

Известно, что *цис*-регулирующие лантанидные каталитические системы, содержащие алюминийорганические соединения, проявляют высокую активность при полимеризации бутадиена и изопрена [1–3]. На таких катализаторах образуются полимеры с высокой ММ. При замене алюминийорганического соединения (триизобутилалюминия) в составе галогенсодержащего лантанидного катализатора на магнийорганическое $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$ происходит резкое снижение его активности. Продолжительность полимеризации при 20°C составляет 1 сутки и более [4, 5]. Кинетические параметры полимеризации бутадиена на неодим-магниевой каталитической системе при 20°C свидетельствуют о том, что константа скорости реакции роста полимерной цепи мала, как и концентрация активных центров, и имеет место значительный вклад магнийоргани-

ческого компонента в реакцию ограничения роста цепи [5]. ММ продуктов полимеризации невысокая. Повышение температуры полимеризации способствует увеличению константы скорости реакции роста цепи и числа активных центров в 4–4.5 раза [6]. Из литературы известно [7], что повысить активность лантанидных каталитических систем можно также введением различных добавок.

Цель данной работы – изучение влияния добавки четыреххлористого углерода на каталитическое действие неодим-магниевого катализатора при полимеризации бутадиена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию бутадиена проводили в стеклянных ампулах на каталитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF}-\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$ (TBF – трибутилфосфат) в толуоле при комнатной и повышенной температурах. Подготовку растворителя и мономера, проведение полимеризации осуществ-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-9342.2006.3).

E-mail: monakov@anrb.ru (Монаков Юрий Борисович).

ляли в условиях, принятых при работе с металлоорганическими соединениями. Катализатор вводили в толуольный раствор бутадиена методами *in situ* (добавляя в раствор бутадиена последовательно четыреххлористый углерод, магнийорганическое соединение и трибутилфосфатный комплекс хлорида неодима) или отдельно сформированным. В последнем случае для приготовления катализатора сначала проводили предварительное взаимодействие четыреххлористого углерода с магнийорганическим соединением при мольном отношении $\text{CCl}_4 : \text{Mg} = 0.45$ аналогично работе [8] при 60°C и перемешивании в течение 1–2 ч. Затем при комнатной температуре продукт взаимодействия смешивали с $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF}$, небольшим количеством мономера (бутадиена) и оставляли на 2–24 ч. Полимеризационная смесь объемом 5 мл состояла из 0.70 г бутадиена в толуоле и раствора катализатора, добавленного в таком количестве, чтобы концентрация по неодимовому катализатору составляла 1.2×10^{-3} моль/л и мольным отношением компонентов в нем $\text{Nd} : \text{Mg} : \text{Cl} : \text{M} = 1 : 4.4 : 2 : 6$. В этом случае концентрация полученного раствора по бутадиену 2.57 моль/л. По истечении времени полимеризации продукт высаждали в метанол, содержащий 1% стабилизатора (ионола). За время полимеризации, равное 120 мин, выход полимера составил 0.26 г (37%). ММ и полидисперсность полученных образцов полибутадиена определяли на гельхроматографе "Waters" Alliance GPS 2000 при 30°C , элюент толуол. Микроструктуру полимеров определяли методом ИК-спектроскопии на приборе UR-20.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости выхода полимера от концентрации четыреххлористого углерода в процессе полимеризации бутадиена *in situ* и на отдельно сформированном неодим-магниевом катализаторе за время полимеризации 24 ч при 21°C . На обеих кривых наблюдается область экстремального выхода полимера. Так как особенностью магнийорганических соединений является их способность к образованию ассоциатов, а хлорсодержащие соединения, как известно [9], могут частично разрушать последние, наблюдалось на графике сложное влияние концентрации четыреххлористого углерода на выход полимера при полимеризации на неодим-магниевой катализитической системе, по-видимому, связано с

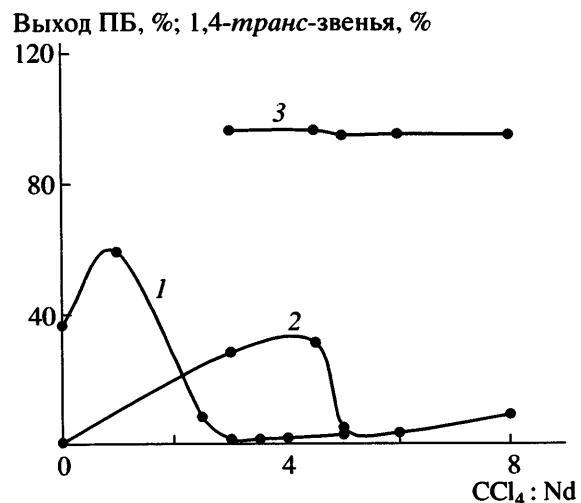


Рис. 1. Зависимость выхода полимера от мольного отношения $\text{CCl}_4 : \text{Nd}$ в процессе полимеризации бутадиена *in situ* (1) и зависимость выхода (2) и содержания 1,4-транс-звеньев, там же, но в полибутадиене (3) от мольного отношения $\text{CCl}_4 : \text{Nd}$ при полимеризации на отдельно сформированном катализаторе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF}-\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$. $[\text{Nd}] = 1.2 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{M}] = 1.5$ (1) и 1.45 моль/л (2), мольное отношение $\text{Mg} : \text{Nd} = 11$ (1) и 7.5 (2); $\text{M} : \text{Nd} = 10$. Продолжительность полимеризации в толуоле 24 ч при 21°C .

присутствием ассоциатов в катализитической системе. До точки экстремума, вероятно, происходит разрушение ассоциатов под действием четыреххлористого углерода, поскольку на графике наблюдается рост выхода полибутадиена, тогда как за точкой экстремума разрушение ассоциатов прекращается, выход полимера резко понижается, так как на ассоциированном катализаторе полимеризация затруднена. В катализитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF}-\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$ присутствует также MgCl_2 , который по мере накопления его в полимеризационной системе за счет взаимодействия магнийорганического сокатализатора с добавкой четыреххлористого углерода может влиять на выход полимера, выполняя роль носителя. На графике это влияние заметно при высоких мольных отношениях $\text{CCl}_4 : \text{Nd} > 3$ (кривая 1) и > 5 (кривая 2). В данном случае видно, что выход полимера несколько возрастает. Наблюдается также некоторый сдвиг кривой 2 относительно кривой 1 в сторону более высоких концентраций четыреххлористого углерода. Это объясняется тем, что при полимеризации *in situ* (кривая 1) компоненты катализатора вводили последовательно,

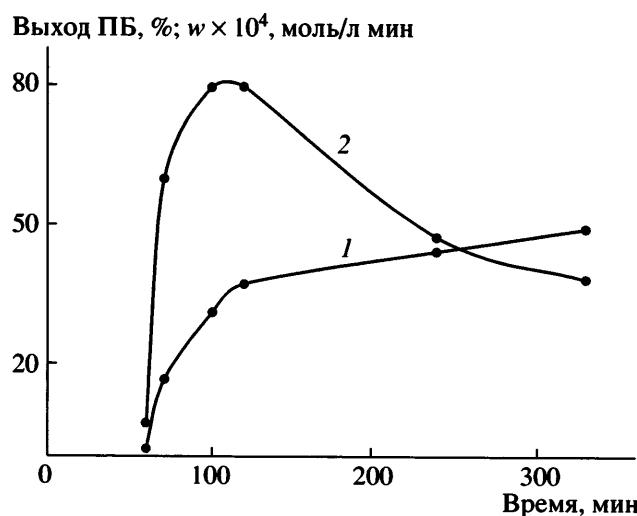


Рис. 2. Зависимости выхода полимера (1) и скорости полимеризации бутадиена (2) от времени на отдельно сформированном катализаторе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF}-\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})-\text{M}-\text{CCl}_4$. $[\text{Nd}] = 1.2 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{M}] = 2.57$ моль/л, мольные отношения $\text{Mg : Nd} = 4.4$, $\text{M : Nd} = 6$, $\text{CCl}_4 : \text{Nd} = 2$, толуол, $T = 60^\circ\text{C}$.

без предварительного взаимодействия между четыреххлористым углеродом и магнийорганическим соединением. Отдельно приготовленный катализатор готовили с предварительным взаимодействием магнийсодержащего сокатализатора с четыреххлористым углеродом при 60°C . В таком случае, по-видимому, более полно протекала реакция между этими компонентами, затрачено больше четыреххлористого углерода и выделено больше MgCl_2 по сравнению с полимеризацией *in situ*.

При полимеризации *in situ* в присутствии четыреххлористого углерода выход полибутадиена в точке экстремума в 2 раза превышает выход продукта, полученного без добавки четыреххлористого углерода. В процессе полимеризации бутадиена на отдельно сформированном катализаторе без добавки четыреххлористого углерода выход полимера составлял всего лишь 0.6%, тогда как в его присутствии – 31.3% (точка экстремума). Итак, четыреххлористый углерод, находящийся в составе лантанидной катализитической системы, способствует возрастанию ее катализитической активности, и неактивная сформированная отдельно неодим-магниевая катализитическая система становится катализически активной в его присутствии при полимеризации бутадиена.

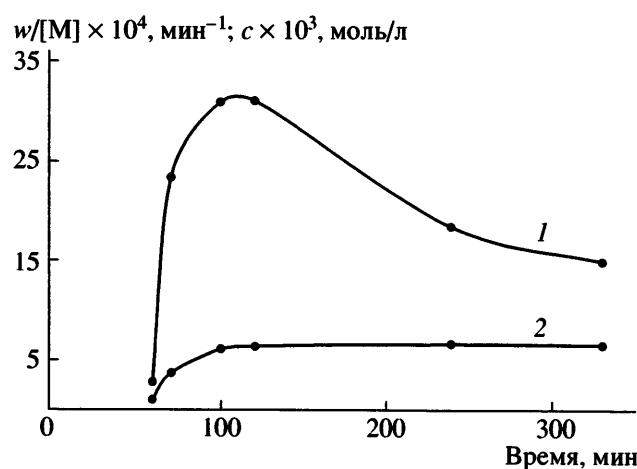


Рис. 3. Зависимость изменения приведенной скорости полимеризации бутадиена $w/[M]$ (1) и мольной концентрации с полимерных цепей (2) от времени на отдельно сформированном катализаторе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF}-\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})-\text{M}-\text{CCl}_4$. $[\text{Nd}] = 1.2 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{M}] = 2.57$ моль/л, мольные отношения $\text{Mg : Nd} = 4.4$, $\text{M : Nd} = 6$, $\text{CCl}_4 : \text{Nd} = 2$, толуол, $T = 60^\circ\text{C}$.

Добавка четыреххлористого углерода не влияет на *транс*-регулирующую способность неодим-магниевого катализатора. Содержание 1,4-*транс*-звеньев в полибутадиене в изученном диапазоне мольных отношений $\text{CCl}_4 : \text{Nd}$ составляет 95% (рис. 1).

На рис. 2 представлены зависимости выхода полимера и скорости полимеризации бутадиена от времени на отдельно сформированном неодим-магниевом катализаторе в присутствии добавки четыреххлористого углерода. Ход кривой, характеризующей изменение скорости от продолжительности полимеризации, указывает на то, что процесс протекает с медленным инициированием и дезактивацией активных центров [10].

Временные зависимости изменения приведенной скорости полимеризации бутадиена $w/[M]$ и концентрации полимерных цепей приведены на рис. 3. Видно, что в начальный период полимеризации (30–120 мин) наблюдается симбатная зависимость приведенной скорости полимеризации и концентрации полимерных цепей от времени. По-видимому, в этом случае повышение скорости связано с увеличением концентрации активных центров, а возрастание числа полимерных цепей во времени свидетельствует о том, что имеют место реакции передачи цепи. При дальнейшем уве-

Таблица 1. Кинетические параметры полимеризации бутадиена на отдельно сформированном неодим-магниевом катализаторе с добавкой четыреххлористого углерода ($[Nd] = 1.2 \times 10^{-3}$ моль/л, $[M] = 2.57$ моль/л, мольные отношения $Mg : Nd = 4.4$, $M : Nd = 6$, $CCl_4 : Nd = 2$, толуол, $T = 60^\circ\text{C}$)

Способ приготовления катализатора	$[Nd]_{\text{акц}}$, % от $[NdCl_3 \cdot 3\text{ТБФ}]$	$k_p \times 10^2$, моль $^{-3/2}$ мин $^{-1}$	$k_{Mg}^0 \times 10^2$, моль $^{-3/2}$ мин $^{-1}$	$k_{Mg}^0 / k_p \times 10^2$
Отдельно с добавкой CCl_4	13	45	39	87
In situ [6]	12	62	108	174

личении продолжительности полимеризации (больше 120 мин) число полимерных цепей остается постоянным, тогда как приведенная скорость снижается после достижения ею максимального значения. Можно предположить, что в интервале времен 120–330 мин происходит гибель активных центров. Ход кривых, характеризующих изменение мольной концентрации цепей от времени и средней степени полимеризации P_n от выхода, свидетельствует о том, что полимеризация на неодим-магниевой катализитической системе с участием добавки четыреххлористого углерода является нестационарной и протекает с медленным инициированием [11].

При изучении зависимостей выхода полибутадиена от содержания мономера и катализатора в системе показано, что выход полимера сначала увеличивается с ростом концентрации мономера до 0.9 моль/л, а затем не меняется; наблюдается сложная зависимость выхода от концентрации катализатора.

Порядок реакции по мономеру и катализатору вычисляли из логарифмических зависимостей скорости полимеризации от концентрации мономера (катализатора), используя начальные прямолинейные участки кривых: $n_m = 2$, $n_{\text{кат}} = 0.5$. Ранее предполагалось, что *транс*-полимеризацию диенов активирует алкильное соединение лантанида LnR_3 , образующееся в результате полной замены хлорид-ионов на углеводородные радикалы в ходе взаимодействия исходных компонентов катализитической системы $NdCl_3 \cdot 3\text{ТБФ}$ и $Mg(C_4H_9)(i-C_8H_{17})$ [4]. Если это так, то на каждом активном центре происходит одновременный рост трех полимерных цепей, что согласуется с определенным вторым порядком реакции по мономеру. Вычисленный дробный порядок реакции по катализатору, равный 0.5, свидетельствует о наличии ассоциатов в системе [10, 11]. В данном случае активные центры ассоциируют в неактивные димеры. Ас-

социаты магнийорганического соединения, вероятно, настолько прочны, что не распадаются полностью при температуре полимеризации 60°C и присутствии четыреххлористого углерода. С учетом порядков реакции по мономеру и катализатору выражение для скорости полимеризации бутадиена на неодим-магниевом катализаторе имеет вид

$$w = k_p[M]^2[Nd]^{0.5}, \quad (1)$$

где k_p – константа скорости реакции роста цепи, $[M]$ и $[Nd]$ – концентрации мономера и катализатора.

Константу скорости реакции роста полимерной цепи определяли из формулы (1), а концентрацию активных центров и константу скорости ограничения роста цепи на магнийорганическом соединении – по выражению [11]

$$1/P_n = [Nd]_{\text{акц}}/U_t + k_{Mg}^0 [Mg]/(k_p[M]), \quad (2)$$

где $[Nd]_{\text{акц}}$ и $[Mg]$ – концентрация активных центров и магнийорганического соединения, k_{Mg}^0 – константа скорости реакции ограничения цепи на магнийорганическом соединении, U_t – конверсия мономера за время t .

В табл. 1 приведены рассчитанные значения кинетических параметров процесса полимеризации бутадиена на отдельно сформированном неодим-магниевом катализаторе с добавкой четыреххлористого углерода при температуре полимеризации 60°C . Для сравнения здесь же даны значения кинетических параметров, полученных в процессе полимеризации *in situ* при той же температуре. Из таблицы следует, что на отдельно сформированном лантанидном катализаторе в присутствии добавки CCl_4 образуется практически такое же количество активных центров, как и при полимеризации методом *in situ*, значение кон-

Таблица 2. ММ и полидисперсность образцов полибутадиена, полученных в процессе полимеризации на отдельно сформированном катализаторе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBФ}-\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})-\text{M}-\text{CCl}_4$ ($[\text{Nd}] = 1.2 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{M}] = 2.57$ моль/л, мольные отношения $\text{Mg : Nd} = 4.4$, $\text{M : Nd} = 6$, $\text{CCl}_4 : \text{Nd} = 2$, толуол, $T = 60^\circ\text{C}$)

Время полимеризации, мин	Выход полибутадиена, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
60	2	2.4	3.2	1.3
71	17	6.3	8.5	1.4
100	31	7.0	10.4	1.5
120	37	7.9	11.3	1.5
240	44	9.7	14.7	1.5
330	49	10.5	17.0	1.6

Таблица 3. ММ и полидисперсность образцов полибутадиена, полученных в процессе полимеризации на $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBФ}-\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$ *in situ* ($[\text{Nd}] = 1.2 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{M}] = 3.16$ моль/л, мольное отношение $\text{Mg : Nd} = 4.4$, толуол, $T = 60^\circ\text{C}$)

Выход ПБ, %	Время полимеризации, мин	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
18	22	5.3	6.8	1.3
32	42	7.4	9.8	1.3
40	60	8.6	11.5	1.3
55	82	11.2	15.5	1.4
63	120	10.6	16.8	1.6
74	180	12.1	19.3	1.6
84	270	12.2	19.2	1.6

станты скорости реакции роста цепи несколько ниже, тогда как в этом случае абсолютная и относительная скорости ограничения роста цепи в 2–3 раза ниже, что, по-видимому, связано с особенностью структуры неодим-магниевого активного центра.

Значения M_n , M_w и M_w/M_n образцов полибутадиена, полученных в процессе полимеризации бутадиена *in situ* и на отдельно сформированном неодим-магниевом катализаторе при 60°C , приведены в табл. 2 и 3. Видно, что способ формирования катализатора практически не влияет на ММ

полибутадиена. В изученном диапазоне конверсий в обоих случаях полимеры имеют невысокие значения M_w и M_n и низкую полидисперсность.

Как отмечалось, добавка четыреххлористого углерода в систему не влияет на *транс*-регулирующую способность неодим-магниевого катализатора. В данном случае можно предположить, что в результате взаимодействия четыреххлористого углерода с магнийорганическим соединением выделяется MgCl_2 , который, вероятно, выполняет функцию носителя и не влияет на формирование активного центра.

Таким образом, полимеризация бутадиена на неодим-магниевой каталитической системе в присутствии четыреххлористого углерода является нестационарным процессом с медленным инициированием. Добавка четыреххлористого углерода способствует увеличению каталитической активности системы независимо от способа формирования катализатора. Процесс сопровождается значительным вкладом магнийорганического компонента в реакцию ограничения роста цепи. Продукты полимеризации имеют невысокие ММ и полидисперсность, и в полимерах сохраняется высокое (95%) содержание 1,4-*транс*-звеньев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тинякова Е.И., Яковлев В.А. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 8. С. 1363.
2. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Сабиров З.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1680.
3. Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Сабиров З.М., Толстиков Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 467.
4. Марина Н.Г., Дувакина Н.В., Сабиров З.М., Глуховской В.С., Литвин Ю. А., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 1. С. 163.
5. Дувакина Н.В., Монаков Ю.Б. // Вестн. Башкирского ун-та. 2006. № 2. С. 43.
6. Монаков Ю.Б., Дувакина Н.В., Ионова И.А. // Вестн. Башкирского ун-та. 2007. № 2. С. 20.
7. Jenkins D.K. // Polymer. 1985. V. 26. № 1. P. 147.

8. Кормер В.А., Бубнова С.В., Дроздов Б.Т., Шелохина Л.Ф., Ковалев Н.Х. Пат. 2206577 Россия. 2003.
9. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Дувакина Н.В., Золотарев В.Л. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 5. С. 787.
10. Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
11. Берлин А.А., Вольфсон С.А. Кинетический метод в синтезе полимеров. М.: Химия, 1973.

Polymerization of Butadiene with a Halogen-Containing *trans*-Regulating Neodymium–Magnesium Catalytic System in the Presence of Carbon Tetrachloride

Yu. B. Monakov, N. V. Duvakina, and I. A. Ionova

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia
e-mail: monakov@anrb.ru*

Abstract—The polymerization of butadiene in toluene initiated by the $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBP}-\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$ (TBP is tributyl phosphate) catalytic system has been studied. It has been shown that the polymerization reaction under study is a nonstationary slowly initiated process. The addition of carbon tetrachloride promotes an increase in the catalytic activity of the system. The products of polymerization have low molecular masses and polydispersity indexes. The content of 1,4-*trans*-units in the polymer is as high as 95%.