

УДК 544.47+544.42+678.762.3

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.34

КРАТКОВРЕМЕННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ НАНЕСЕННОГО ТИТАНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

© В. З. Мингалеев*, В. П. Захаров

Уфимский Институт химии УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 69.

Тел.: +7 (347) 235 60 66.

*Email: mingaleevvz@yanex.ru

Исследована кратковременная полимеризация изопрена под действием нанесенного катализатора $TiCl_4/MgCl_2-Ali-Bu_3$. Минимизация среднего времени контакта до 0.1 с осуществлялась с помощью импульсного смешения катализатора и мономера в трубчатом реакторе цилиндрической конструкции определенной длины с последующей инжекцией этилового спирта в реакционную смесь. В начале рост полимерных цепей протекает в условиях резкого повышения активности и высокой 1,4-транс-специфичности катализатора с характерными признаками живой полимеризации. В интервале 0.1–0.7 с полимеризации происходит снижение активности, 1,4-транс-специфичности катализатора, снижение средних молекулярных масс полиизопрена и уширение его ММР.

Ключевые слова: катализаторы Циглера-Натта, нанесенные катализаторы, 1,4-транс-полиизопрен, кратковременная полимеризация, кинетика полимеризации.

Введение

Наблюдаемый за последнее десятилетие прогресс в области полимеризации олефинов и 1,3-диенов обусловлен разработкой новых эффективных катализаторов и применением нестандартных подходов к исследованию полимеризации. Одним из таких методов является проведение полимеризации при малом (до 0.04 с) времени контакта мономера с катализатором (short-time polymerization), что позволяет исследовать самые ранние стадии взаимодействия активного центра с мономером [1–6]. В этих работах проведена кратковременная газофазная полимеризация этилена под действием нанесенных катализаторов. Установлено, что ключевой характеристикой ранних этапов развития полимеризации является чрезвычайно высокая активность катализатора, приводящая к значительному разогреву его частиц. С этих позиций обсуждены тонкости процесса фрагментации частиц катализатора под действием накапливающегося на их поверхности полимера, а также процессы тепло- и массопереноса. Резкое отличие полимеризации в самом начале ее развития от полимеризации на более поздних стадиях связано с изменением кинетики элементарных стадий процесса, что обусловлено изменением строения активных центров и условий полимеризации в растущих частицах. В этом контексте данные кратковременной полимеризации могут внести существенный вклад в разработку эффективных стратегий дизайна новых катализаторов и технических приемов синтеза важных для практики полимеров с регулируемой молекулярной структурой.

Однако исследований кратковременной полимеризации для 1,3-диенов не проводилось. В то же время известно, что нанесенные титановые катализаторы могут эффективно использоваться в 1,4-транс-

полимеризации 1,3-диенов, в частности изопрена. 1,4-Транс-полиизопрен, полученный с помощью нанесенных титановых катализаторов, характеризуется ценными термопластическими свойствами, которые могут быть широко использованы в различных областях [7].

Целью настоящей работы являлось проведение и исследование закономерностей кратковременной полимеризации изопрена под действием нанесенного титан-магниевого катализатора $TiCl_4/MgCl_2-Ali-Bu_3$.

Экспериментальная часть

Все операции по приготовлению катализатора и проведению полимеризации проводились в атмосфере аргона.

Титан-магниевый катализатор готовился в стеклянном реакторе объемом 250 см³. В реактор загружались 150 мл *n*-гептана, 6.0 г (0.247 моль) магния и 0.8 г кристаллического йода. Смесь перемешивалась при 80 °С в течение получаса. Затем в реактор с помощью шприца вводилось 3.5 мл (0.033 моль) $TiCl_4$, после чего смесь перемешивалась при этой же температуре 1 ч. Далее в течение 2 ч вводилось 38.7 мл (0.370 моль) *n*-бутилхлорида. После введения всего количества галоидного алкила реакционная смесь перемешивалась в течение 3 ч при температуре 80 °С. После охлаждения смеси до комнатной температуры катализатор промывался (5×200 мл) *n*-гептаном. Полученный катализатор сушился в вакууме до постоянной массы. Выход титан-магниевого катализатора составил 87.3%. По данным ФЭК, содержание нанесенного Ti составляет 1.97% (масс.). Катализатор хранился в виде суспензии в *n*-гептане под аргоном.

Активация катализатора проводилась с помощью $Ali-Bu_3$, который вводился из расчета моляр-

ного отношения $Al/Ti=35$ с последующим перемешиванием компонентов в течение 0.5 ч при комнатной температуре.

Традиционный подход к исследованию кинетики полимеризации и свойств полимера в лабораторных условиях заключается в последовательной загрузке расчетных количеств растворителя, мономера, катализатора в герметичную ампулу с последующим перемешиванием реакционной смеси в течение определенного времени. Остановка процесса проводится путем инъекции спирта в реакционную массу. Обычно минимальное время отсчета полимеризации составляет около 1 мин.

Для минимизации времени контакта мономера с катализатором использовалась экспериментальная установка (рис. 1), которая позволяет смешивать полимеризующийся поток (мономер+катализатор) с потоком спирта. Емкость 6 соединена как сообщающийся сосуд с реактором Б, имеющим четыре диффузор-конфузорные секции. Эти секции обеспечивают эффективное перемешивание за счет формирования устойчивых турбулентных пульсаций сплошной среды, что приводит к равномерному распределению частиц катализатора в реакционном объеме [8]. Усиление турбулентности потока на стадии дезактивации необходимо для быстрой и полной остановки полимеризации. Этого практически невозможно добиться при шприцевой инъекции спирта в ампулу, что делает затруднительным снижение времени полимеризации.

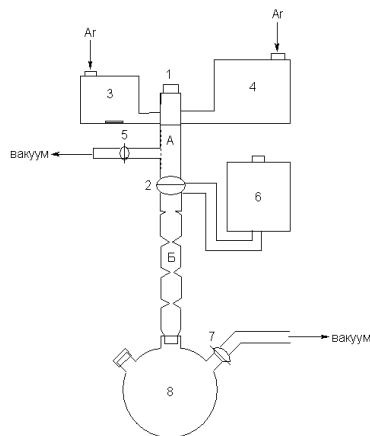


Рис. 1. Экспериментальная установка для проведения кратковременной полимеризации изопрена: 1, 2, 5, 7 – вакуумные краны; 3, 4, 6 – емкости для реагентов; 8 – колба емкостью 250 см³; А – цилиндрический реактор; Б – трубчатый реактор диффузор-конфузорной конструкции.

Среднее время пребывания реагентов в реакторе, которое является временем полимеризации, вычислялось согласно очевидному соотношению

$$\tau = \frac{V_A + V_{CM}}{Q_V},$$

где $V_A = \pi(d/2)^2L$ – объем реактора А; L – длина реактора А; Q_V – объемный расход.

Дезактивированная реакционная смесь подвергалась фильтрации, затем промывалась 1% вод-

ного раствора соляной кислоты, после чего сушилась при пониженном давлении на роторном испарителе при 50 °С до постоянной массы. Выход полимеров определялся гравиметрическим методом, а также с использованием реакции малеинового ангидрида с переоконденсированной с помощью вакуумной сушки жидкой фазы исходной смеси. Определение масс проводилось с точностью до 1×10^{-5} г. Оба метода дают близкие результаты, что свидетельствует об отсутствии олигомеров изопрена, которые могли вступить в реакцию с малеиновым ангидридом.

Молекулярно-массовое распределение и средние молекулярные массы определялись методом ГПХ на приборе Waters GPC-2000 с калибровкой по узкодисперсным ($M_w/M_n=1.1$) полистирольным стандартам при скорости элюирования 1 мл/мин, элюент – хлороформ, температура 30 °С. Стереорегулярный состав определялся методом ЯМР 1H на приборе Bruker Avance III из растворов дейтеро-хлороформе. Расчет стереорегулярного состава полиизопрена проводился с использованием характерных сигналов, которые описаны в [9].

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 показаны некоторые характеристики полимеризации и полиизопрена при традиционном подходе к изучению кинетики процесса. Интерполяционное значение начальной активности катализатора A_0 составляет 41.7 кг ПИ/(г Ti×ч). Увеличение продолжительности полимеризации до 1 ч сопровождается снижением активности до 14.2 кг ПИ/(г Ti×ч). Полученный полиизопрен характеризуется мономодальным ММР с полидисперсностью 3.21, среднечисленной молекулярной массой на уровне 223.1×10^3 , а содержание 1,4-транс-звеньев составляет 85.7%.

Таблица 1

Полимеризация изопрена под действием катализатора $TiCl_4/MgCl_2-Ali-Bu_3$, $C_{Ti}=1 \times 10^{-3}$ моль/л, $C_M=2$ моль/л. Минимальное время полимеризации 1 мин. ПИ – полиизопрен

Полимеризация	Полиизопрен	
$^a A_0$, кг ПИ/(г Ti×ч)	41.7	$M_n \times 10^3$ 223.1
		M_w/M_n 3.21
$^b A$, кг ПИ/(г Ti×ч)	14.2	1,4-транс-, % 85.7
		1,4-цис-, % 12.1
		3,4-, % 2.2

^aНачальная активность катализатора – определяется путем интерполяции экспериментальной кинетической кривой на нулевое значение времени полимеризации.

^bАктивность катализатора через 1 ч полимеризации.

^cЗначения указаны для полимера, полученного за 1 ч полимеризации.

Таблица 2

Молекулярные характеристики полиизопрена при кратковременной полимеризации под действием катализатора $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-Al-i-Bu}_3$

$\tau, \text{с}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	1,4-транс, %	1,4-цис, %	3,4-, %
0.1	74.7	1.38	95.2	2.5	2.3
0.2	250.3	1.35	91.7	5.6	2.7
0.3	366.8	1.42	92.6	5.2	2.2
0.4	96.1	5.81	90.8	7.3	1.9
0.5	83.5	4.48	86.1	10.8	2.1
0.6	105.4	3.73	83.1	14.3	2.6
0.7	167.3	2.43	84.9	13.3	1.8

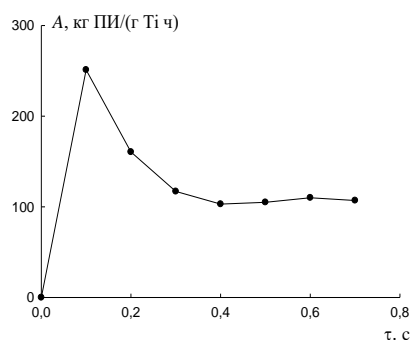


Рис. 2. Кинетические кривые кратковременной полимеризации изопрена под действием титан-магниевого катализатора: $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-Al-i-Bu}_3$; $C_{\text{Ti}}=1 \times 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{M}}=2$ моль/л.

На рис. 2 показана кинетическая кривая кратковременной полимеризации изопрена под действием нанесенного титан-магниевого катализатора. Как видно, в течение первых 0.7 с полимеризации катализатор характеризуется различными уровнями активности. Так, за 0.1 с полимеризации его активность составляет 251 кг ПИ/(г Тi×ч). Затем следует снижение активности и, начиная с 0.4 с, отмечается ее стабилизация на уровне 105 кг ПИ/(г Тi×ч).

Сравнение данных табл. 1 и рис. 2 показывает, что экстраполяция экспериментальных данных, полученных в обычном временном масштабе, на нулевое значение времени не позволяет получить значение активности катализатора, которая фиксируется при кратковременной полимеризации. Из полученных результатов следует, что в самом начале полимеризация изопрена под действием катализатора $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-Al-i-Bu}_3$ характеризуется резким всплеском его активности. Полученные данные также свидетельствуют о том, что кинетические закономерности самых начальных стадий роста полимерной цепи, включая стадию иницирования, существенно отличаются от последующих. Это следует из результатов исследования молекулярных характеристик полиизопрена.

Как видно из данных табл. 2 за 0.3 с полимеризации среднечисленная молекулярная масса полиизопрена (M_n) достигает величины 366.8×10^3 . Причем в интервале 0.1–0.3 с полимер характе-

ризуется весьма узким ММР, о чем свидетельствуют значения $M_w/M_n=1.35\text{--}1.42$. Линейный рост значений M_n и узкое ММР полиизопрена свидетельствуют о том, что в самом начале процесса реализуется безобрывная (живая) полимеризация изопрена. Однако далее происходит значительное снижение средних молекулярных масс и уширение ММР полиизопрена. Так, к 0.4 с полимеризации среднечисленная молекулярная масса снижается до 96.1×10^3 , при этом значение M_w/M_n повышается до 5.81 (табл. 2). В течение последующих 0.3 с полимеризации отмечается повышение среднечисленной молекулярной массы и снижение полидисперсности полиизопрена до $M_w/M_n=2.43$. Следует отметить, что средние молекулярные массы полиизопрена, полученного в интервале времени 0.4–0.7 с, не достигают значений, которые наблюдались в интервале 0–0.3 с.

Анализ данных табл. 2 и рис. 2: в течение первых 0.3 с полимеризации происходит живой рост полимерных цепей с очень высокой скоростью. Фактически этот процесс определяет границы верхнего предела молекулярных масс ММР полиизопрена. Резкое уширение ММР, по всей видимости, вызвано увеличением концентрации активных центров полимеризации в результате протекания процессов фрагментации частиц, что соответствует полидисперсной модели строения частиц гетерогенных титановых катализаторов [10]. Это приводит к появлению новой популяции полимерных цепей, имеющих меньшую молекулярную массу и соответственно уширяющих общее ММР. Дальнейший рост этих цепей определяет формирование более узкого мономодального ММР полиизопрена. При этом рост макромолекул с участием появившихся в результате фрагментации частиц активных центров сопровождается уже протеканием реакции передачи полимерной цепи. Об этом свидетельствует ширина ММР полиизопрена за 0.7 с полимеризации.

Из данных о стереорегулярном составе образцов полиизопрена при кратковременной полимеризации (табл. 2) следует, что в самом начале процесса нанесенный титан-магний катализатор проявляет высокую 1,4-транс-специфичность. В интервале времени полимеризации 0.1–0.4 с содержание 1,4-транс-звеньев составля-

ет 90–95%. Однако далее происходит снижение содержания 1,4-транс-звеньев до 83–86% за счет повышения содержания 1,4-цис-звеньев. Доля 3,4-звеньев не зависит от времени полимеризации, и в самом начале полимеризации сопоставима с содержанием 1,4-цис-звеньев.

Выводы

Проведенные исследования кратковременной полимеризации изопрена под действием нанесенного титанового катализатора показали, что первая секунда процесса характеризуется нестандартными закономерностями, которые не могут быть зафиксированы при традиционном способе проведения полимеризации. Наиболее вероятным объяснением наблюдаемых при кратковременной полимеризации изопрена закономерностей может являться кинетическая непрерывность стадии инициирования и определенно количества последующих актов роста полимерной цепи. Непрерывность заключается в протекании инициирования (присоединение первой молекулы мономера) и начальных актов роста с близкими и высокими по величине константами. Это обуславливает быстрый живой рост макромолекул полиизопрена на поверхности исходных агломератах частиц катализатора. В результате накопления полимера начинающийся процесс фрагментации приводит к появлению новых активных центров, которые вовлекаются в полимеризацию. При этом фрагментация частиц катализатора сопровождается снижением его 1,4-транс-специфичности. Это свидетельствует о том, что вовлекаемые в результате фрагментации частиц активные центры отличаются по своей стереоре-

гулирующей способности, а следовательно, по своему строению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Machado F., Lima E. L., Pinto J. C., McKenna T. Evaluation of the Initial Stages of Gas-Phase Ethylene Polymerizations with a SiO₂-Supported Ziegler-Natta Catalyst // *Macromol. React. Eng.* 2009. Vol. 3. No. 1. Pp. 47–57.
2. Tioni E., Broyer J. P., Spitz R., Monteil V., McKenna T. Heat Transfer in Gas Phase Olefin Polymerization // *Macromol. Symp.* 2009. Vol. 285. No. 1. Pp. 58–63.
3. Tioni E., Broyer J. P., Monteil V., McKenna T. F. Influence of Reaction Conditions on Catalyst Behavior during the Early Stages of Gas Phase Ethylene Homo- and Copolymerization // *Ind. & Eng. Chem. Res.* 2012. Vol. 51. No. 45. Pp. 14673–14684.
4. McKenna T., Tioni E., Ranieri M. M., Alizadeh A., Boisson C., Monteil V. Catalytic olefin polymerization at short times: Studies using specially adapted reactors // *Can. J. Chem. Eng.* 2013. Vol. 91. No. 4. Pp. 669–686.
5. Tioni E., Spitz R., Broyer J. P., Monteil V., McKenna T. Packed-bed reactor for short time gas phase olefin polymerization: Heat transfer study and reactor optimization // *AIChE J.* 2012. Vol. 58. No. 1. Pp. 256–267.
6. Machado F., Lima E. L., Pinto J. C., McKenna T. An experimental study on the early stages of gas-phase olefin polymerizations using supported Ziegler-Natta and metallocene catalysts // *Polym Eng Sci.* 2011. Vol. 51. No. 2. Pp. 302–310.
7. Jiang X., Zhang Q., He A. Synthesis and characterization of *trans*-1,4-butadiene/isoprene copolymers: Determination of sequence distribution and thermal properties // *Chin. J. Polym. Sci.* 2015. Vol. 33. P. 815–822.
8. Deberdeev R. Ya., Berlin A. A., Dyakonov G. S., Zakharov V. P., Monakov Yu. B. Fast chemical reaction in turbulent flows: theory and practice // *Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: Smithers Rapra*, 2013. 316 p.
9. Исакова Н. А., Белова Г. А., Фихтенгольд В. С. Контроль производства синтетических каучуков. Л.: Химия, 1980. 239 с.
10. Bukatov G. D., Sergeev S. A., Zakharov V. A., Potapov A. G. Supported titanium-magnesium catalysts for propylene polymerization // *Kinet. Catal.* 2008. Vol. 49. No. 6. Pp. 782–790.

Поступила в редакцию 15.09.2021 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.34

**SHORT-TIME ISOPRENE POLYMERIZATION
WITH SUPPORTED TITANIUM CATALYST**

© V. Z. Mingaleev*, V. P. Zakharov

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Scientific Center of RAS
69 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.**Phone: +7 (347) 235 60 66.***Email: mingaleevvz@yanex.ru*

A short-time isoprene polymerization under the action of a supported $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ - $\text{Al}i\text{-Bu}_3$ catalyst was studied. The average contact time was minimized to 0.1 s by pulsed mixing of the catalyst and monomer in a cylindrical tubular reactor of certain length followed by the injection of ethyl alcohol into the reaction mixture. At the early stage, the growth of polymer chains proceeds under conditions of a sharp increase in the activity and high 1,4-trans-specificity of the catalyst and can be characterized as living polymerization. In the range of 0.1–0.7 s of polymerization, there is a decrease in the activity and 1,4-trans-specificity of the catalyst. A decrease in the average molecular weights of poly-isoprene and a broadening of its MMD also occur at the early stage of polymerization.

Keywords: Ziegler-Natta catalyst, supported catalyst, 1,4-trans-polyisoprene, short-time polymerization, kinetics of polymerization.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Machado F., Lima E. L., Pinto J. C., McKenna T. *Macromol. React. Eng.* 2009. Vol. 3. No. 1. Pp. 47–57.
2. Tioni E., Broyer J. P., Spitz R., Monteil V., McKenna T. *Macromol. Symp.* 2009. Vol. 285. No. 1. Pp. 58–63.
3. Tioni E., Broyer J. P., Monteil V., McKenna T. F. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 2012. Vol. 51. No. 45. Pp. 14673–14684.
4. McKenna T., Tioni E., Ranieri M. M., Alizadeh A., Boisson C., Monteil V. *Can. J. Chem. Eng.* 2013. Vol. 91. No. 4. Pp. 669–686.
5. Tioni E., Spitz R., Broyer J. P., Monteil V., McKenna T. *AIChE J.* 2012. Vol. 58. No. 1. Pp. 256–267.
6. Machado F., Lima E. L., Pinto J. C., McKenna T. *Polym Eng Sci.* 2011. Vol. 51. No. 2. Pp. 302–310.
7. Jiang X., Zhang Q., He A. *Chin. J. Polym. Sci.* 2015. Vol. 33. Pp. 815–822.
8. Deberdeev R. Ya., Berlin A. A., Dyakonov G. S., Zakharov V. P., Monakov Yu. B. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: Smithers Rapra, 2013.
9. Isakova N. A., Belova G. A., Fikhtengol'ts V. S. *Kontrol' proizvodstva sinteticheskikh kauchukov* [Control of the production of synthetic rubbers]. Leningrad: Khimiya, 1980.
10. Bukatov G. D., Sergeev S. A., Zakharov V. A., Potapov A. G. *Kinet. Catal.* 2008. Vol. 49. No. 6. Pp. 782–790.

Received 15.09.2021.