

УДК 541.64:547.315

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТЬ СОПОЛИМЕРА БУТАДИЕНА С ИЗОПРЕНОМ<sup>1</sup>

© 2011 г. В. З. Мингалеев\*, П. А. Тайбулатов\*, В. П. Захаров\*\*, Ю. Б. Монаков

\* Учреждение Российской академии наук

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН

450054 Уфа, пр. Октября, 71

\*\* Башкирский государственный университет

450074 Уфа, ул. Заки Валиди, 32

Поступила в редакцию 05.04.2010 г.

Принята в печать 22.11.2010 г.

Изучены закономерности изменения микрогетерогенности сополимеров бутадиена и изопрена, полученных в присутствии титановой каталитической системы при изменении гидродинамического режима в момент формирования реакционной смеси сополимеризации. При непосредственном вводе катализатора в раствор мономеров получают сополимеры со статистическим распределением звеньев независимо от состава исходной смеси мономера. В этом случае рост цепи подчиняется статистике Бернулли. Гидродинамические факторы в зависимости от состава начальной смеси мономеров способствуют отклонениям от статистического роста цепи сополимера в разной степени.

### ВВЕДЕНИЕ

Микрогетерогенность сополимера, т.е. распределение мономерных звеньев в цепи, с одной стороны, влияет на физико-химические свойства синтезируемых продуктов, а с другой стороны, способствует пониманию составляющей механизма сополимеризации. Особенности микроструктуры сополимера зависят от реакционной способности исходных мономеров, природы активных центров, фазового состояния катализатора и т.д. [1].

Коллоидно-дисперсные катализаторы циглеровского типа содержат активные центры различного строения и, как следствие, отличающиеся по реакционной способности [2]. Это обуславливает потенциальную возможность влияния на характер распределения звеньев в цепи сополимера при изменении типового набора центров роста макромолекул. В то же время ввиду гетерогенности каталитической системы существует возмож-

ность воздействия на кинетическую активность различных типов центров сополимеризации вследствие турбулентности потоков [3].

В настоящей работе изучены закономерности чередования звеньев бутадиена и изопрена при сополимеризации на микрогетерогенной каталитической системе  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$  при гидродинамическом воздействии на реакционную смесь.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

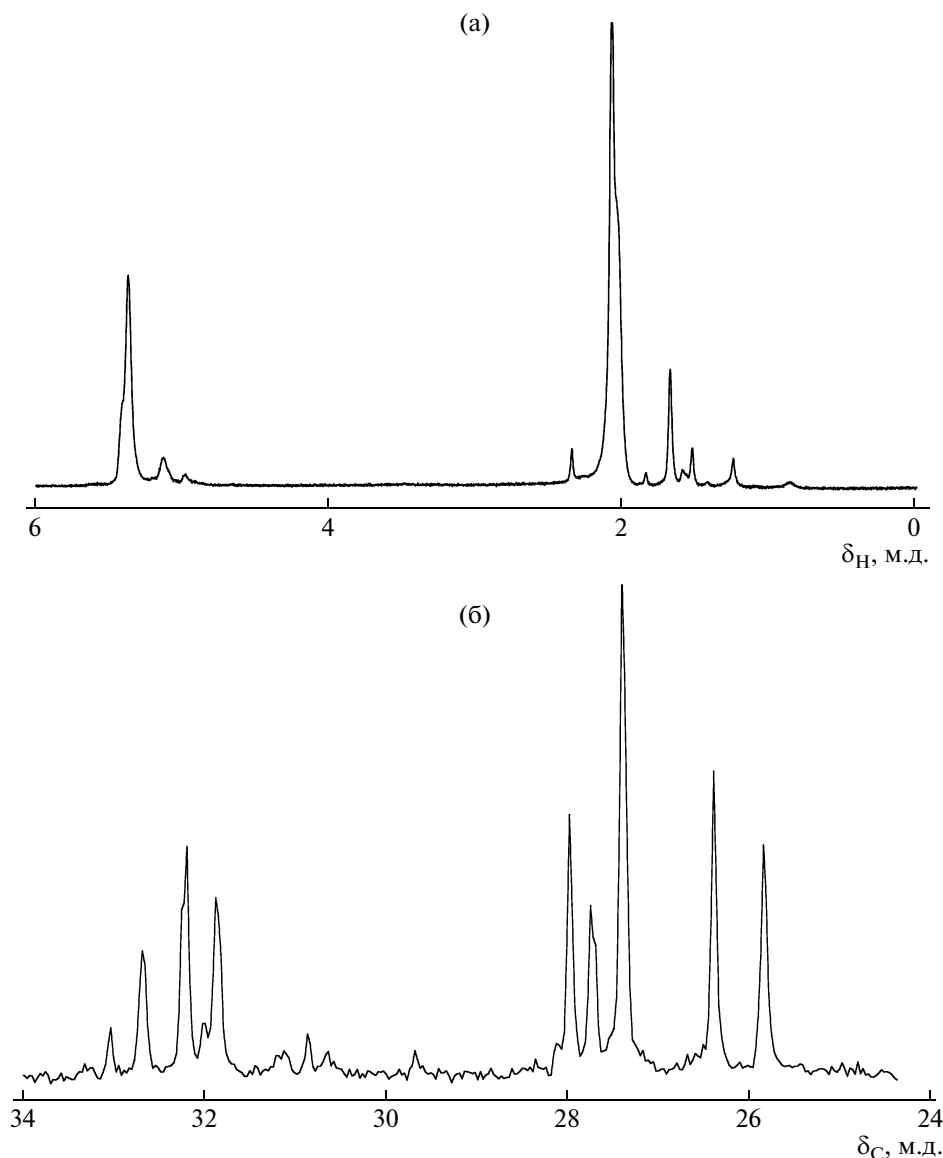
Приготовление катализатора и проведение сополимеризации осуществляли в атмосфере аргона, в условиях, исключающих наличие следов влаги и примесей. Титановый каталитический комплекс готовили путем смешения растворов тетрахлорида титана и триизобутилалюминия в отдельном реакционном сосуде с последующей экспозицией катализатора при 0°C в течение 30 мин.

При одинаковых условиях проведения полимеризации (растворитель толуол, температура сополимеризации 25°C, концентрация катализатора  $c_{Ti} = 10^{-2}$  моль/л,  $Al : Ti = 1.4$ , суммарная концентрация мономеров  $c_M = 1.5$  моль/л) варьировали способ смешения катализатора и раствора мономеров.

**Метод 1.** Отдельно приготовленный титановый каталитический комплекс непосредственно

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Научные и педагогические кадры инновационной России" госконтракт № 02.740.11.0648 и Программы № 7 РАН "Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов. Отработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов".

E-mail: mingaleevvz@rambler.ru (Мингалеев Вадим Закирович).



**Рис. 1.** Типичный протонный (а) и углеродный (б) спектры ЯМР сополимеров бутадиена с изопреном, полученные при мольном соотношении бутадиена и изопрена в исходной смеси мономеров 80 : 20 (а), 50 : 50 (б).

вводили в раствор мономеров, далее сополимеризация происходила при постоянном перемешивании.

**Метод 2.** Гидродинамическое воздействие заключалось в кратковременном (2–3 с) турбулентном смещении титанового каталитического комплекса с раствором мономеров в трубчатом турбулентном реакторе диффузор-конфузорной конструкции при скорости движения потока 0.8–1.0 м/с. После этого сополимеризацию проводили в условиях, аналогичных методу 1.

Выход сополимера определяли гравиметрически, а его состав – спектроскопией ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Спектры ЯМР сополимера бутадиена с изопреном регистрировали на приборе “Bruker

AM-300”, с рабочей частотой 75.47 МГц (растворитель дейтерохлороформ, внутренний стандарт тетраметилсилан). Время задержки между импульсами 6 мс, число накоплений  $10^5$ , температура регистрации спектра  $40^\circ\text{C}$ .

На рис. 1 приведены типичные спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимера бутадиена с изопреном для области, в которой находятся сигналы, используемые для расчетов согласно методике данной работы.

Состав сополимера, исходя из спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , рассчитывали по формуле [4]

$$Q_{\text{и}} = \frac{S_{1.6}}{S_{2.0} \times 0.75}, \quad (1)$$

где  $Q_{II}$  — содержание изопреновых звеньев в сополимере (в мольных долях);  $S_{1,6}$  — площадь пика, отвечающего сигналам метильных протонов изопреновых звеньев;  $S_{2,0}$  — площадь пика, соответствующего сигналам протонов групп  $CH_2$  звеньев бутадиена и изопрена, а также групп  $CH$  звеньев изопрена (рис. 1а).

Углеродный ЯМР-спектр в отличие от протонного дает более полную информацию о структуре цепей сополимера. В соответствии с работами [5, 6] в алифатической области спектра (рис. 1б) соотнесены сигналы атомов углерода, которые отвечают диадным и триадным последовательностям (таблица). Нормированная площадь сигнала определенной диады (триады) адекватна ее доле. Анализ спектров ЯМР  $^{13}C$  по положению резонирующих атомов углерода в диадных и триадных сочетаниях звеньев бутадиена и изопрена [6] показал, что доля диады ББ определяется площадью сигнала  $S_5$ , содержание диады ИИ характеризуется суммой площадей сигналов  $S_1$  и  $S_6$ . Для вычисления содержания гетероциклов бутадиена и изопрена целесообразно воспользоваться равенством [7], которое в общем случае имеет вид

$$P(U_k) = P(U_k M_1) + P(U_k M_2) = P(M_1 U_k) + P(M_2 U_k) \quad (2)$$

Здесь  $M_1$  и  $M_2$  — мономерные звенья двух типов,  $U_k$  — последовательность, содержащая  $k$  звеньев.

Из выражения (2) и таблицы следует, что общее содержание гетероциклов бутадиена и изопрена определяется суммой сигналов  $S_2, S_3, S_4$  и  $S_7$ . В результате можно получить следующие соотношения:

$$P_{ББ} = S_5 \\ P_{ИИ} = S_1 + S_6 \quad (3)$$

$$P_{(ИИ+БИ)} = S_2 + S_3 + S_4 + S_7,$$

где  $P_{ББ}$ ,  $P_{ИИ}$ ,  $P_{(ИИ+БИ)}$  — доля гомоциклов бутадиена, изопрена и их гетероциклов соответственно.

Если в уравнении (2) принять, что  $k = 1$ , то, используя сигналы  $S_1$ – $S_7$ , можно вычислить состав сополимера:

$$\frac{Q_{Б}}{Q_{И}} = \frac{S_4 + S_5 + S_7}{S_1 + S_2 + S_3 + S_6} \quad (4)$$

В отличие от частного характера формулы (4), справедливой только для сополимеров бутадиена с изопреном, состав сополимеров можно рассчитать по более общим формулам, приведенным в работе [8]:

$$Q_{Б} = P_{ББ} + \frac{P_{БИ}}{2}, \quad Q_{И} = P_{ИИ} + \frac{P_{БИ}}{2} \quad (5)$$

Таким образом, сравнивая состав сополимеров, рассчитанный по формулам (2)–(5), можно судить о корректности идентификации соответствующих сигналов в алифатической области уг-

Химические сдвиги ЯМР  $^{13}C$  стыковых звеньев в диадах и триадах сополимера бутадиена (Б) с изопреном (И)

Тип диады/триады	Сигнал	Хим. сдвиг, м.д.
ИИИ	$S_1$	32.30
ИИБ	$S_1$	32.35
БИБ	$S_2$	31.98
БИИ	$S_2$	31.94
ИБ	$S_3$	28.07
ИББ	$S_4$	28.84
ИБИ	$S_4$	27.79
БББ	$S_5$	27.49
ИББ	$S_5$	27.49
ИИБ	$S_5$	27.45
ИИ	$S_6$	26.48
ИБ	$S_7$	25.94

леродного спектра сополимера бутадиена с изопреном.

Средняя длина блоков бутадиена  $L_{Б}$  и изопрена  $L_{И}$  вычисляется, исходя из соотношений [8]

$$L_{Б} = \frac{2Q_{Б}}{P_{БИ}}, \quad L_{И} = \frac{2Q_{И}}{P_{БИ}} \quad (6)$$

Важнейшей количественной характеристикой неоднородности сополимера служит коэффициент микрогетерогенности  $K_m$ , который в нашем случае определяется выражением

$$K_m = \frac{P_{БИ}}{P_{БИ} + 2P_{ББ}} + \frac{P_{БИ}}{P_{БИ} + 2P_{ИИ}} = \frac{1}{L_{Б}} + \frac{1}{L_{И}} \quad (7)$$

Для строго чередующегося сополимера величина  $K_m = 2$ , в то время как для наиболее разупорядоченного (статистического)  $K_m = 1$ , для гомополимера  $K_m = 0$ . Следовательно, чем меньше единицы коэффициент микрогетерогенности, тем больше вероятность обнаружить в сополимере блоки из того или иного мономера.

Строение сополимера определяли по площади сигналов в спектрах ЯМР. Поэтому важным моментом является оценка погрешности интегрирования  $\varepsilon$  сигналов в спектрах ЯМР (протонных и углеродных). Величину  $\varepsilon$  оценивали по соотношению [9]

$$\varepsilon = A \sqrt{\frac{W}{H}}, \quad (8)$$

где  $A$  — отношение сигнал/шум,  $W$  — ширина линии сигнала на полувысоте ( $\Gamma$ ),  $H$  — приборное разрешение ( $\Gamma$ ). Согласно расчету по формуле (8), при используемых условиях регистрации протонных и углеродных спектров сополимеров бутадиена и изопрена погрешность вычисления площади сигнала составляет не более 3–5%.

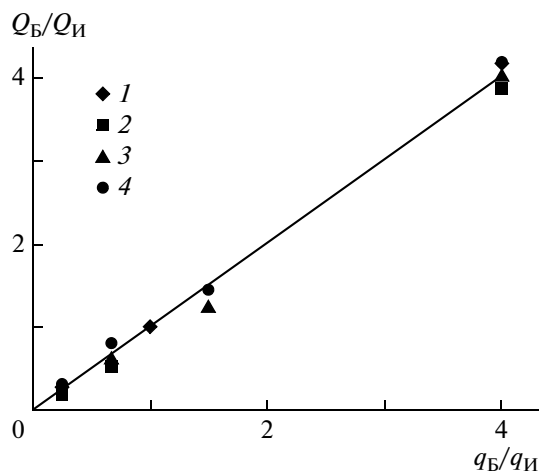


Рис. 2. Зависимость отношения содержания бутадиеновых и изопреновых звеньев в сополимере  $Q_B/Q_I$  от их содержания в исходной смеси  $q_B/q_I$ . 1, 2 – метод 1, 3, 4 – метод 2. Конверсия  $\leq 10$  (1, 2) и 45–50% (3, 4).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$  показал, что в пределах конверсии, не превышающей 10%, состав сополимера бутадиена с изопреном идентичен составу исходной смеси мономеров (рис. 2). Гидродинамическое воздействие (метод 2) не изменяет этой закономерности, что свидетельствует об отсутствии влияния гидродинамических условий в зоне реакции на относительную активность мономеров при сополимеризации.

Расчет состава сополимера, полученного при конверсии 45–50%, по формулам (4) и (5) дает близкие значения, так что увеличение выхода сополимера не влияет на относительную активность мономеров (рис. 2). При этом предварительное гидродинамическое воздействие в турбулентных потоках также не оказывает влияния на содержание звеньев бутадиена и изопрена в сополимере.

При стандартном способе ведения полимеризации (метод 1) среднечисленная длина микроблоков бутадиена увеличивается с повышением его доли в исходной смеси мономеров (рис. 3), а среднечисленная длина микроблоков изопрена снижается. Очевидно, что это связано с повышением вероятности образования последовательности ББ и снижением вероятности образования последовательности ИИ с ростом концентрации бутадиена в начальной смеси.

Проведение сополимеризации по методу 2 способствует увеличению среднечисленной длины микроблоков изопрена при низком содержании бутадиена в исходной смеси; при повышении доли этого мономера среднечисленная длина

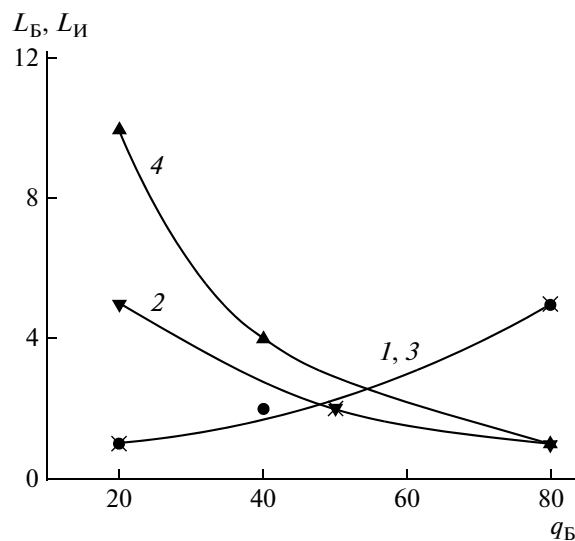


Рис. 3. Зависимость среднечисленной длины микроблоков бутадиена (1, 3) и изопрена (2, 4) от содержания бутадиена в исходной смеси. 1, 2 – метод 1, 3, 4 – метод 2. Конверсия 45–50%.

микроблоков изопрена постепенно приближается к характерным для метода 1 значениям. Длина микроблоков бутадиена практически не изменяется при варьировании гидродинамического режима в зоне реакции (рис. 3). По всей видимости, это может быть связано с перераспределением по активности центров полимеризации, которые обладают различной избирательностью к координации бутадиена и изопрена.

Сополимер бутадиена с изопреном, полученный в присутствии каталитической системы  $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ , характеризуется статистическим распределением звеньев, на что указывают значения коэффициента микрогетерогенности, который при синтезе сополимера по методу 1 близок к единице (рис. 4). При этом в данном случае величина  $K_M$  не зависит от состава исходной

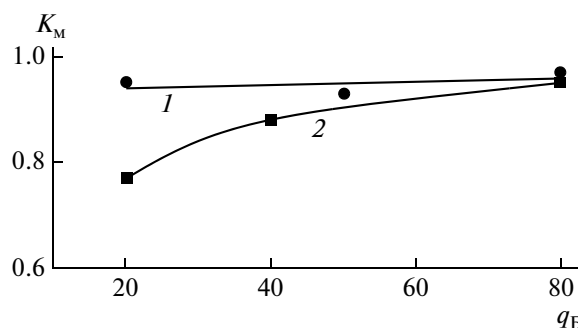


Рис. 4. Зависимость коэффициента микрогетерогенности сополимера бутадиена с изопреном от содержания бутадиена в исходной смеси. 1, 2 – методы 1 и 2 соответственно. Конверсия 45–50%.

смеси мономеров. В то же время гидродинамическое воздействие в начальный момент сополимеризации при малом содержании бутадиена в исходной смеси мономеров приводит к снижению коэффициента микрогетерогенности сополимера (рис. 4), что свидетельствует об увеличении среднечисленной длины микроблоков (в нашем случае изопрена) (рис. 3). Из рис. 4 также следует, что при проведении сополимеризации по методу 2 с ростом доли бутадиена в начальной смеси коэффициент микрогетерогенности стремится к единице.

Соответствие состава сополимера исходному составу смеси мономеров на всем протяжении сополимеризации означает, что концевое звено не влияет на вероятность присоединения другого мономера, или о том, что сополимеризация протекает в рамках статистики Бернулли [6]. Для проверки этого соответствия необходимо сравнить долю гомо- и гетеродиад, вычисленных, исходя из площади сигналов углеродного спектра, с долями гомо- и гетеродиад, рассчитанных по соотношениям бернуллиевской статистики роста:

$$P_{ББ} = q_{ББ}^2, \quad P_{ИИ} = q_{ИИ}^2, \quad P_{ИБ} = 2q_{Б}q_{И} \quad (9)$$

На рис. 5 видно, что рост цепи сополимера бутадиена и изопрена при стандартном способе формирования реакционной смеси (метод 1) подчиняется статистике Бернулли, на что указывает достаточно хорошее совпадение долей различных диад, определенных из углеродного спектра сополимера, с долями, рассчитанными по формулам (9). Доля гетеродиад максимальна при эквимолярном содержании бутадиена и изопрена в исходной смеси мономеров, что соответствует росту цепи сополимера по закону случая. Это наряду с постоянством состава сополимера в методе 1 (рис. 2) свидетельствует о независимости вероятности присоединения того или иного мономера к активному центру с определенным концевым звеном.

При гидродинамическом воздействии рост цепи сополимера отклоняется от статистики Бернулли (рис. 5). Видно, что при проведении сополимеризации по методу 2 при содержании бутадиена в исходной смеси мономеров 20% образуется сополимер с повышенным содержанием гомодиад изопрена и снижается доля гетеродиад. Возможно, что гидродинамическое воздействие, изменяя дисперсность полицентрового микрогетерогенного катализатора [3], приводит к перераспределению центров сополимеризации

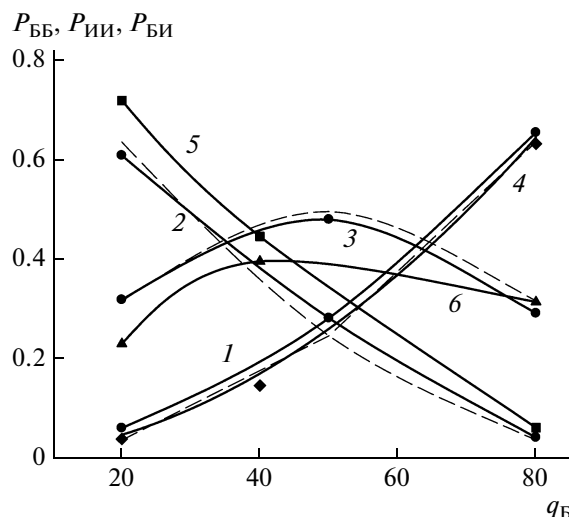


Рис. 5. Зависимость содержания гомодиад бутадиена (1, 4), изопрена (2, 5) и гетеродиад (3, 6) от содержания бутадиена в исходной смеси. 1–3 — метод 1, 4–6 — метод 2. Сплошные и штриховые линии — расчет по уравнениям (3) и (9) соответственно.

по вероятности формирования бутадиеновых и изопреновых последовательностей определенной длины.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мягченков В.А., Френкель С.Я. Композиционная неоднородность сополимеров. Л.: Химия, 1988.
2. Monakov Yu.B., Sigaeva N.N., Urazbaev V.N. Active Sites of Polymerization. Multiplicity: Stereospecific and Kinetic Heterogeneity. Leiden: Brill Acad. Publ., 2005.
3. Захаров В.П., Берлин А.А., Монаков Ю.Б., Дебердеев Р.Я. Физико-химические основы протекания быстрых жидкофазных процессов. М.: Наука, 2008.
4. Chen H. Yu. // Anal. Chem. 1962. V. 34. № 9. P. 1134.
5. Исследование строения макромолекул методом ЯМР высокого разрешения / Под ред. С.В. Соколова. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1983.
6. Эскина М.В., Ловчиков В.А., Хачатуров А.С., Чурляева Л.А., Шибяева А.Н., Скуратов К.Д., Лобач М.И., Корнер В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 12. С. 887.
7. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. М.: Мир, 2000.
8. Васнев В.А., Кучанов С.И. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 12. С. 2194.
9. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР-спектроскопия. М.: Наука, 1986.