

Введение Исследования полимеризации сопряженных диенов под действием катализаторов Циглера-Натта на основе соединений редкоземельных элементов продолжают оставаться актуальными [1, 2]. Наиболее широкое распространение, как в промышленной, так и в лабораторной практике получили процессы синтеза стереорегулярного полибутадиена в присутствии неодимсодержащих каталитических систем. В России значительный вклад в развитие работ, связанных с изучением и применением лантаноидных катализаторов в полимеризации диенов, внесли исследования, проводимые под руководством Б.А. Долгопоска, Ю.Б. Монакова и специалистов ФГУП ВНИИСК им. С.В. Лебедева [3-8]. Результатом этих исследований и самоотверженной работы заводских лабораторий явилось создание промышленных процессов получения «неодимовых» полиизопрена (Стерлитамак) и полибутадиена (Ефремов, Воронеж, Нижнекамск). Развитие технологий производства автомобильных шин – основного потребителя стереорегулярных полидиенов – предъявляет новые требования к качеству каучука. В частности, в случае цис-1,4-полибутадиена это высокая стереорегулярность и линейность полимерных цепей, узкое молекулярно-массовое распределение, отсутствие олигомеров и гель-фракции. Существующие в настоящее время технологии не обеспечивают достижения требуемых показателей. В связи с чем нами были проведены исследования по поиску новых подходов к улучшению свойств неодимового полибутадиена. Для достижения этой цели нами решались задачи по изучению влияния условий синтеза на молекулярные параметры образующегося полимера и выбору оптимальных параметров процесса, повышению активности каталитической системы и контролируемому управлению пласто-эластическими характеристиками цис-1,4-полибутадиена. Экспериментальная часть В качестве катализатора полимеризации бутадиена-1,3 использовали комплекс, полученный в результате взаимодействия углеводородных растворов неодаканоата неодима (НН), диизобутилалюминийгидрида (ДИБАГ), гексахлор-п-ксилола (ГХПК). Повышение активности каталитической системы осуществляли введением метилалюмоксана (МАО) [9]. Синтез полибутадиена проводили в металлическом реакторе, снабженном перемешивающим устройством, рубашкой для поддержания постоянной температуры и устройствами для ввода раствора мономера, катализатора, модификатора и отбора проб полимеризата. В качестве растворителя использовали гексан, исходная концентрация мономера и катализатора (в пересчете на неодим) в реакционной среде составляла 1,4 и $1,4 \times 10^{-4}$ моль/л, соответственно. Модификацию полибутадиена осуществляли при достижении конверсии бутадиена-1,3 более 80% введением в реакционную среду толуольного раствора сополимера малеинового ангидрида и α -олефина. Температуру процессов полимеризации и модификации выдерживали равной 50°C [10]. Дезактивацию реакционной смеси проводили этанолом, стабилизацию полибутадиена – антиоксидантом «Новантокс 8ПФДА». Полученный полимер

выделяли и сушили до постоянной массы. Молекулярные параметры полибутадиена определяли методом гельпроникающей хроматографии на жидкостном хроматографе «Alliance GPCV-2000» фирмы «Waters», оснащенном двумя детекторами (рефрактометрическим и вискозиметрическим) и набором стирогелевых колонок «Waters» с размером пор 500 (НТ-2), 103 (НТ-3), 104 (НТ-4) и 106 (НТ-6). Калибровку прибора проводили по узкодисперсным стандартным образцам полистирола ($M_w/M_n=1,1$), перекрывающим всю область измеряемых молекулярных масс на данном наборе колонок. Элюент – толуол, скорость элюирования 1 мл/мин, температура 30°C. Хладотекучесть и вязкость по Муни полимеров определяли по ГОСТ 19920.18-74 и ГОСТ 10722-76, соответственно. Расчет кинетических параметров полимеризации проводили по методикам, описанным в работах [11, 12]. Микроструктуру образцов полибутадиена определяли методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры полибутадиена регистрировали на спектрометре “Perkin Elmer Spectrum GX 100” в диапазоне волновых чисел 4000-400 см⁻¹. Количественный анализ изомерного состава изучаемых образцов полимера был основан на измерении оптических плотностей аналитических полос поглощения 740 см⁻¹, 910 см⁻¹ и 967 см⁻¹ для цис-1,4-, 1,2- и транс-1,4-звеньев соответственно, согласно соотношениям, приведенным в работе [13]. Данные по содержанию различных изомерных структур воспроизводились в пределах, не превышающих ±0,5 %. Для построения градуировочных графиков использовали стандартные образцы, изомерный состав которых определяли с помощью спектроскопии ЯМР высокого разрешения на ядрах ¹H и ¹³C [14].

Обсуждение результатов Известно, что лигандное окружение центрального атома каталитического комплекса определяет его основные характеристики. В случае каталитических систем на основе карбоксилатов неодима лигандное окружение в первую очередь зависит от типа и содержания галогенирующего агента. На рисунке 1 приведены зависимости конверсии бутадиена-1,3 (x) под действием каталитической системы НН-ДИБАГ-ГХПК от продолжительности полимеризации (tп) при различном мольном соотношении Cl:Nd. Рис. 1 – Зависимость конверсии бутадиена x от продолжительности полимеризации tп в присутствии каталитической системы НН-ДИБАГ-ГХПК при мольном соотношении ДИБАГ:Nd равном 20 и Cl:Nd равном 0,5 (1), 1,4 (2), 2,4 (3), 4,0 (4) Независимо от содержания галогенирующего агента в системе на начальном этапе полимеризации наблюдается интенсивное увеличение конверсии, затем процесс замедляется, что связано с исчерпанием мономера в системе. Исключение составляет каталитическая система с соотношением Cl:Nd равным 0,5. В этом случае наблюдается низкая скорость процесса и отсутствие ее замедления в изученном временном диапазоне ввиду низких степеней превращения мономера. Повышение соотношения Cl:Nd от 0,5 до 2,4 приводит к росту конверсии мономера при прочих равных условиях, а дальнейшее увеличение Cl:Nd до 4,0

вызывает некоторое понижение выхода полимера. Как было показано в работе [15], изменение начальной скорости полимеризации (W_p) обусловлено изменением эффективной константы скорости роста (k_p) и концентрации активных центров относительно введённого неодима (γ_a), что косвенно могло свидетельствовать о кинетической неоднородности рассматриваемой каталитической системы. Подтверждением этого явилось изучение молекулярных параметров полибутадиенов, полученных при варьировании концентрации ГХПК в системе. Наиболее наглядными выглядят результаты, полученные на начальном этапе процесса полимеризации, т.е. при низких конверсиях (рис. 2). Рис. 2 – Вид кривых ММР полибутадиена, полученного в присутствии каталитической системы НН–ДИБАГ–ГХПК при мольном соотношении ДИБАГ:Nd равном 20 и Cl:Nd равном 0,5 (1), 1,4 (2), 2,4 (3), 4,0 (4) при конверсии мономера 5-18 %. В этом случае за формирование молекулярно-массового распределения (ММР) отвечают в основном кинетические факторы, т.к. можно пренебречь диффузионными затруднениями и изменением концентраций реагентов в системе. Видно, что соотношение Cl:Nd в значительной мере определяет вид кривых ММР. При низкой концентрации ГХПК образуется полибутадиен с практически мономодальным молекулярно-массовым распределением. Повышение содержания галогенирующего агента приводит к расширению ММР и появлению двух четко выраженных максимумов в высокомолекулярной и низкомолекулярной областях, соотношение которых определяется величиной Cl:Nd. С увеличением содержания хлора в системе наблюдается закономерное возрастание доли высокомолекулярного пика с одновременным снижением содержания низкомолекулярной моды. Это позволяет предположить, что процесс полимеризации под действием изучаемой каталитической системы протекает как минимум на двух типах активных центров. При высоких соотношениях Cl:Nd формируются в основном центры с наименьшей вероятностью ограничения растущей цепи (АЦ-I). При соотношении Cl:Nd менее 2,4 преобладают центры, приводящие к образованию низкомолекулярных фракций, т.е. с более высокой вероятностью ограничения растущей цепи (АЦ-II). Очевидно, что полибутадиен с узким молекулярно-массовым распределением может быть получен только при «исключении» из процесса полимеризации АЦ-I, что достигается при уменьшении концентрации галогена в каталитической системе, однако это сопровождается существенным снижением конверсии мономера. Таблица 1 – Кинетические параметры полимеризации бутадиена-1,3 в присутствии каталитической системы НН–ДИБАГ–ГХПК–МАО при мольном соотношении ДИБАГ:Nd равном 20 и Cl:Nd равном 1,4 при различной концентрации МАО

МАО (моль)	W_p (моль/(л·мин))	k_p (л/(моль·мин))	γ_a (%)
0,11	1646	33	2,5
0,14	1634	43	5,0
0,20	1614	60	10,0
0,23	2285	71	50,0
0,44	2723	81	

С целью повышения скорости полимеризации при сохранении требуемого уровня молекулярных параметров полибутадиена нами

была предложена активация изучаемой системы метилалюмоксаном [16]. В таблице 1 представлены расчеты кинетических параметров процесса полимеризации бутадиена-1,3 под действием активированной MAO каталитической системы NH-ДИБАГ-ГХПК при соотношении Cl:Nd равном 1,4. Видно, что при использовании MAO в качестве активатора возможно повышение скорости процесса полимеризации. Так, повышение мольного соотношения MAO:Nd от 0 до 5,0 приводит к практически двукратному росту η_a , при сохранении уровня кр. Дальнейшее повышение содержания активатора в системе сопровождается одновременным увеличением эффективной константы скорости роста цепи и доли активных центров относительно введенного неодима. В целом, изменения значений кинетических параметров исследованном диапазоне мольных соотношений MAO:Nd были весьма существенными и достигали 300, 138 и 65 % для W_p , η_a и кр, соответственно. Применение активированной каталитической системы позволило при высоких скоростях процесса полимеризации синтезировать полибутадиен с узким молекулярно-массовым распределением, требуемым уровнем молекулярных масс (MM) и содержанием цис-1,4-звеньев более 96 % [17]. Основным недостатком полученных образцов полимера являлась их высокая хладотекучесть, которая определялась линейностью макромолекул [2]. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на поиск подхода к управлению пласто-эластическими свойствами получаемого полибутадиена без ухудшения достигнутых структурных и молекулярно-массовых характеристик. Анализ патентной литературы показал, что наиболее успешным решением этой задачи является химическая модификация по «живым цепям» [18]. На практике она осуществляется за счет взаимодействия «живущих» макромолекул полимера на завершающей стадии процесса полимеризации с модификатором (МД) – полифункциональным реакционноспособным соединением. В качестве модификатора нами было предложено использование сополимера малеинового ангидрида и α -олефина. Это было обусловлено высокой активностью малеиновых групп, а также хорошей растворимостью сополимера в реакционной среде. Рис. 3 – Зависимость хладотекучести (ХТ) и изменения вязкости по Муни (Δ) модифицированного полимера, полученного в присутствии каталитической системы NH-ДИБАГ-ГХПК-MAO при мольном соотношении компонентов равном 1:20:1,4(по Cl):5, от МД:Nd Как можно видеть на рисунке 3, зависимость изменения вязкости полибутадиена от количества введенного МД имеет вид S-образной кривой. В интервале мольных соотношений модификатор(в пересчете на малеиновый ангидрид):Nd от 0,2 до 1,0 наблюдается интенсивный рост вязкости (до 10 единиц), дальнейшее повышение содержания МД в реакционной среде к существенному росту вязкости не приводит. Хладотекучесть (ХТ) синтезированных образцов полимера, напротив, при повышении концентрации модификатора уменьшается, а сама зависимость ХТ от мольного соотношения

МД:Nd имеет вид ниспадающей кривой с насыщением (рис. 3). Аналогично вязкости по Муни наиболее значительное изменение ХТ и выход на плато происходит в интервале соотношений МД:Nd от 0,2 до 1,0. Как показали результаты анализа молекулярных параметров модифицированных образцов полибутадиена, изменения пласто-эластических характеристик обусловлены увеличением значений среднemasсовой (Mw) и среднечисленной (Mn) ММ. В изученном диапазоне концентраций модификатора рост Mw составил от 10×10^3 до 70×10^3 г/моль, а в случае Mn – от $2,5 \times 10^3$ до 15×10^3 г/моль. Наблюдаемое изменение величин средних молекулярных масс при мольном соотношении МД:Nd равном 1,0, обеспечивающим существенное снижение ХТ, не приводило к значимому увеличению полидисперсности [10]. Сравнительный анализ характеристик различных образцов цис-1,4-полибутадиена (рис. 4, табл. 2) свидетельствует, что предложенные приемы позволяют получать стереорегулярный полибутадиен с узким ММР, требуемым уровнем молекулярно-структурных и пласто-эластических свойств. Рис. 4 – Вид кривых ММР образцов цис-1,4-полибутадиена: производства ОАО «Нижнекамскнефтехим» (1); полученного в присутствии каталитической системы НН-ДИБАГ-ГХПК-МАО при мольном соотношении компонентов равном 1:20:1,4(по Cl):5 (2); полученного в присутствии каталитической системы НН-ДИБАГ-ГХПК-МАО при мольном соотношении компонентов равном 1:25:1,4(по Cl):5 и модифицированного при МД:Nd равном 1,0 Таблица 2 – Молекулярно-структурные характеристики и пласто-эластические свойства образцов цис-1,4-полибутадиена. Номера образцов соответствуют рис. 4

Наименование	Образец 1	2	3	Вязкость по Муни каучука, МБ (1+4), 100°С, усл.ед.	46	44	45	Хладотекучесть, мм/ч	9	34	8	Цис-1,4-звенья, % масс.	96,3	96,5	96,4	Молекулярные характеристики: Mw × 10 ⁻³	Mn × 10 ⁻³	Mw / Mn	399	117	3,4	334	139	2,4	385	152	2,5	Фракционный состав, %	более 1 млн.	от 500 тыс. до 1 млн.	от 100 тыс. до 500 тыс.	менее 100 тыс.	9	13	50
28	5	11	60	24	6	12	59	23	Таким образом, проведенные исследования подтверждают данные о кинетической неоднородности каталитических систем на основе карбоксилатов неодима. Синтез цис-1,4-полибутадиена с узким, мономодальным ММР возможен при «исключении» из процесса полимеризации «части» активных центров. Получение «неодимового» полибутадиена с улучшенным комплексом свойств может быть обеспечено одновременной оптимизацией компонентного состава каталитической системы и химической модификацией образующегося полимера.																										