

И. Г. Ахметов, К. М. Кубанов, Д. Р. Фазилова

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К УЛУЧШЕНИЮ СВОЙСТВ НЕОДИМОВОГО ПОЛИБУТАДИЕНА

Ключевые слова: *цис-1,4-полибутадиен, «неодимовая» каталитическая система, модификация.*

Исследован процесс полимеризации бутадиена-1,3 в присутствии «неодимовой» каталитической системы. Предложены и изучены способы модификации молекулярной структуры образующегося полимера и активации катализатора. Синтезированы образцы цис-1,4-полибутадиена с улучшенными молекулярно-структурными и пласто-эластическими характеристиками.

Key words: *cis-1,4-polybutadiene, neodymium-based catalyst system, modification.*

The process of 1,3-butadiene polymerization in presence of neodymium-based catalyst system was studied. Methods of polymer's molecular structure modification and catalyst activation were suggested and studied. The samples of polybutadiene with improved molecular, structural, plastic and elastic properties were synthesized.

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), гексахлорп-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 гелпроникающей хроматографии на жидкостном хроматографе «Alliance GPCV-2000» фирмы «Waters», оснащенный двумя детекторами (рефрактометрическим и вискозиметрическим) и набором стирогелевых колонок «Waters» с размером пор 500 (НТ-2), 10^3 (НТ-3), 10^4 (НТ-4) и 10^6 (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 $\pm 0,5$ %. Для построения градуировочных графиков использовали стандартные образцы, изомерный состав которых определяли с помощью спектроскопии ЯМР высокого разрешения на ядрах ^1H и ^{13}C [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 Hh -ДИБАГ-ГХПК от продолжительности полимеризации (T_n) при различном мольном соотношении Cl:Nd .

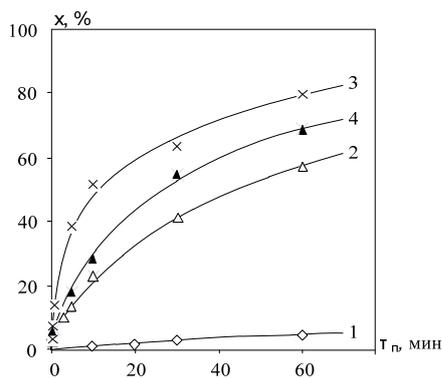


Рис. 1 – Зависимость конверсии бутадиена x от продолжительности полимеризации T_n в присутствии каталитической системы Hh -ДИБАГ-ГХПК при мольном соотношении ДИБАГ:Nd равном 20 и Cl:Nd равном 0,5 (1), 1,4 (2), 2,4 (3), 4,0 (4)

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 введенного 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).

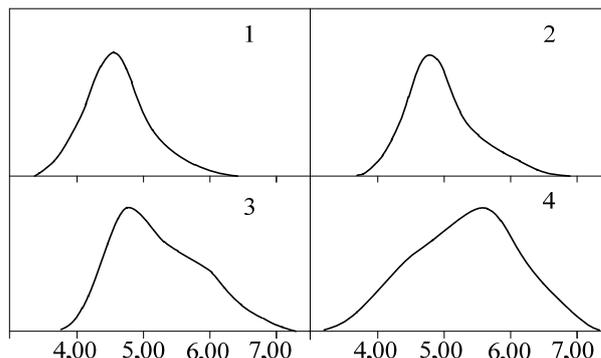


Рис. 2 – Вид кривых ММР полибутадиена, полученного в присутствии каталитической системы Hh -ДИБАГ-ГХПК при мольном соотношении ДИБАГ:Nd равном 20 и Cl:Nd равном 0,5 (1), 1,4 (2), 2,4 (3), 4,0 (4) при конверсии мономера 5-18 %

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:Nd (мол.)	W_p , моль/(л·мин)	K_p , л/(моль·мин)	γ_a , %
0	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 МАО каталитической системы НН-ДИБАГ-ГХПК при соотношении Cl:Nd равном 1,4. Видно, что при использовании МАО в качестве активатора возможно повышение скорости процесса полимеризации. Так, повышение мольного соотношения МАО:Nd от 0 до 5,0 приводит к практически двукратному росту γ_a , при сохранении уровня K_p . 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 МАО:Nd были весьма существенными и достигали 300, 138 и 65 % для W_p , γ_a и K_p , соответственно. Применение активированной каталитической системы позволило при высоких скоростях процесса полимеризации синтезировать полибутадиен с узким молекулярно-массовым распределением, требуемым уровнем молекулярных масс (ММ) 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.

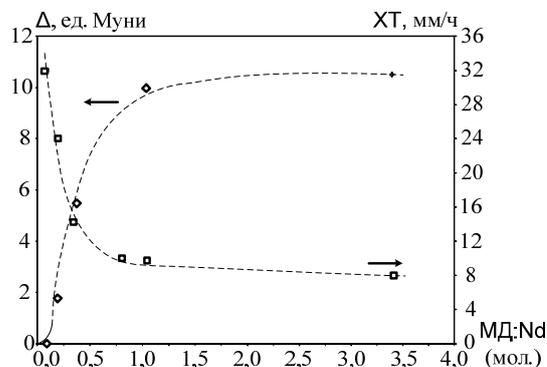


Рис. 3 – Зависимость хладотекучести (ХТ) и изменения вязкости по Муни (Δ) модифицированного полимера, полученного в присутствии каталитической системы НН-ДИБАГ-ГХПК-МАО при мольном соотношении компонентов равном 1:20:1,4(по Cl):5, от МД:Nd

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 среднечисловой (M_w) и среднечисленной (M_n) ММ. В изученном диапазоне концентраций модификатора рост M_w составил от 10×10^3 до 70×10^3 г/моль, а в случае M_n – 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.

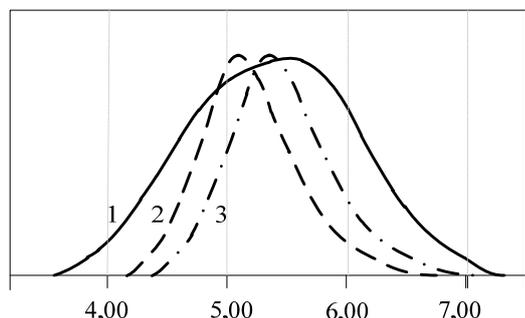


Рис. 4 – Вид кривых ММР образцов цис-1,4-полибутадиена: производства ОАО «Нижнекамскнефтехим» (1); полученного в присутствии каталитической системы НН-ДИБАГ-ГХПК-МАО при мольном соотношении компонентов равном 1:20:1,4(по С1):5 (2); полученного в присутствии каталитической системы НН-ДИБАГ-ГХПК-МАО при мольном соотношении компонентов равном 1:25:1,4(по С1):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 показателя	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:			
$M_w \times 10^{-3}$	399	334	385
$M_n \times 10^{-3}$	117	139	152
M_w / M_n	3,4	2,4	2,5
Фракционный состав, %			
более 1 млн.	9	5	6
от 500 тыс. до 1 млн.	13	11	12
от 100 тыс. до 500 тыс.	50	60	59
менее 100 тыс.	28	24	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 композиционного состава каталитической системы и химической модификацией образующегося полимера.

Литература

- Z. Zhang, D. Cui, B. Wang, B. Liu, Y. Yang, *Struct. Bond.* – 2010. – P. 49–108
- L. Friebe, O. Nuyken, W. Obrecht, *Neodymium Based Ziegler/Natta Catalysts and their Application in Diene Polymerization*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. 154 p.
- Б.А. Долгопосок, Е.И. Тинякова, *ВМС.*, **36(А)**, 10, 1653-1680 (1994)
- Н.Г. Марина, Ю.Б. Монаков, З.М. Сабиров, Г.А. Толстикова, *ВМС.*, **33(А)**, 3, 467-496 (1991)
- Пат. СССР 675.866 (1992)
- Пат. РФ 2.141.382 (1999)
- Пат. РФ 2.267.497 (2006)
- Пат. РФ 2.426.747 (2010)
- Пат. РФ 2.422.468 (2011)
- И.Г. Ахметов, К.М. Кубанов, Д.Р. Фазилова, Э.Ф. Зиганшина, *Каучук и Резина*, **5**, С. 2-5 (2012)
- Ю.И. Ермаков, В.А. Захаров, *Успехи химии*, **41**, 3, 377-400 (1972)
- Н.М.Чирков, П.Е. Матковский, Ф.С. Дьячковский, *Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах*, Химия, Москва, 1976. 416 с.
- К.В. Нельсон, Н.Н. Новикова, В сб. *Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках*, Химия, Ленинград, 1965. С. 5-43
- И.Г. Ахметов, Н. Махиянов, И.И. Салахов, А.С. Хачатуров, *Каучук и Резина*, **5**, 2-5 (2007)
- И.Г. Ахметов, В.Г. Козлов, И.И. Салахов, А.Г. Сахобутдинов, Г.С. Дьяконов, *Каучук и резина*, **3**, 7-10 (2009)
- И.Г. Ахметов, Д.Р. Ахметова, И.И. Салахов, А.Г. Сахобутдинов, В.Г. Козлов, *Каучук и резина*, **1**, 9-11 (2010)
- И.Г. Ахметов, Д.Р. Ахметова, *Каучук и резина*, **5**, 2-5 (2010)
- К.М. Кубанов, Д.Р. Ахметова, И.Г. Ахметов, *III Конференция молодых ученых, посвященная международному году химии* (Нижнекамск, Россия 18 марта 2011). Нижнекамск, 2011, С. 50-51.

© И. Г. Ахметов – канд. хим. наук, докторант каф. ТКМ КНИТУ, нач. исслед. лаборатории эластомеров, Научно-технологический центр, ОАО «Нижнекамскнефтехим», akhmetovIG@gmail.com; К. М. Кубанов – асп. той же кафедры; Д. Р. Фазилова – канд. хим. наук, инженер-технолог исследовательской лаборатории эластомеров, Научно-технологический центр, ОАО «Нижнекамскнефтехим».