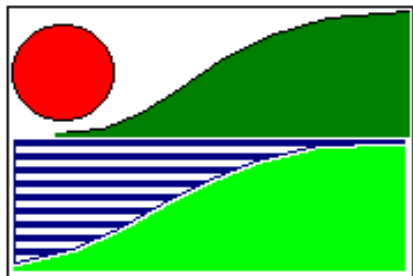


Институт экологии



Волжского бассейна РАН



НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТИ РОСТА КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,3-ДИЕНОВ

Коровина Н.А., Розенцвет В.А., Козлов В.Г.

Институт экологии
Волжского бассейна РАН,
г. Тольятти, Россия
nellitl@mail.ru

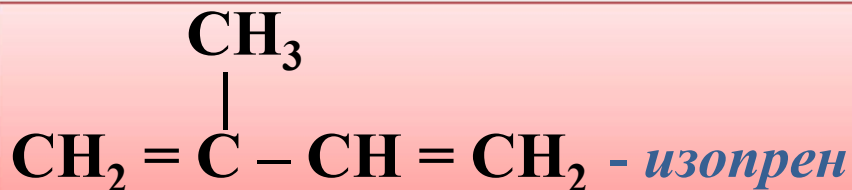
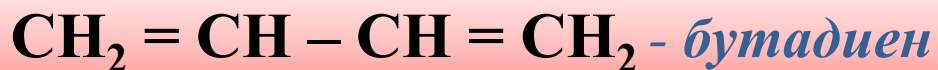
*II Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики»,
19-24 мая 2013 г., Черноголовка*

КЛАССИФИКАЦИЯ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

1) Кумулированные:



2) Сопряженные:

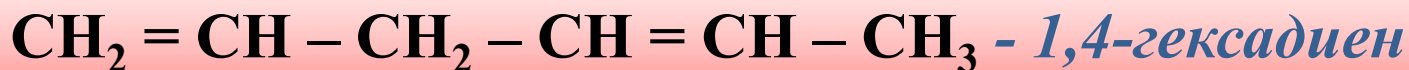


Используются для получения каучуков, термоэластопластов и пластиков (стереорегулярная, анионная и радикальная полимеризация)



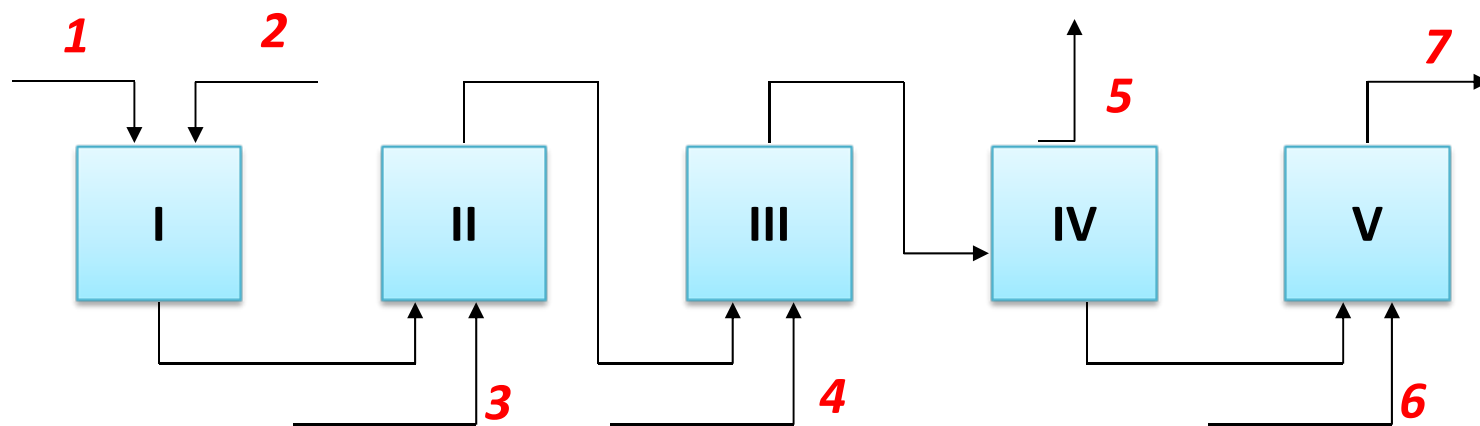
Крупнотоннажный побочный продукт нефтехимии

3) Изолированные:



Принципиальная схема производства каучука СКОП

1. Сырье: фракция 1,3-пентадиена (80-90 мас. %).
2. Каталитическая система: $TiCl_4-H_2O$, регуляторы: ацетон, олефины.
3. Максимальный объем производства СКОП в 90^х гг. XX века – 40 тыс. тонн в год.
4. Потребитель каучука СКОП – лакокрасочная промышленность .



1. 1,3-пентадиен + вода

2. Регулятор

3. Раствор $TiCl_4$

4. Дезактиватор

5. Летучие после дегазации

6. Уайт-спирит

7. 70 -75 % раствор СКОП в уайт-спирите

I. Подготовка мономера

II. Полимеризация

III. Дезактивация

IV. Дегазация

V. Постановка на тип

Цель работы:

– Разработка нового метода определения концентрации активных центров полимеризации и оценки константы скорости роста в процессах катионной полимеризации 1,3-диенов

1. Закономерности полимеризации 1,3-пентадиена на каталитической системе TiCl_4 - трифторуксусная кислота (ТФК)

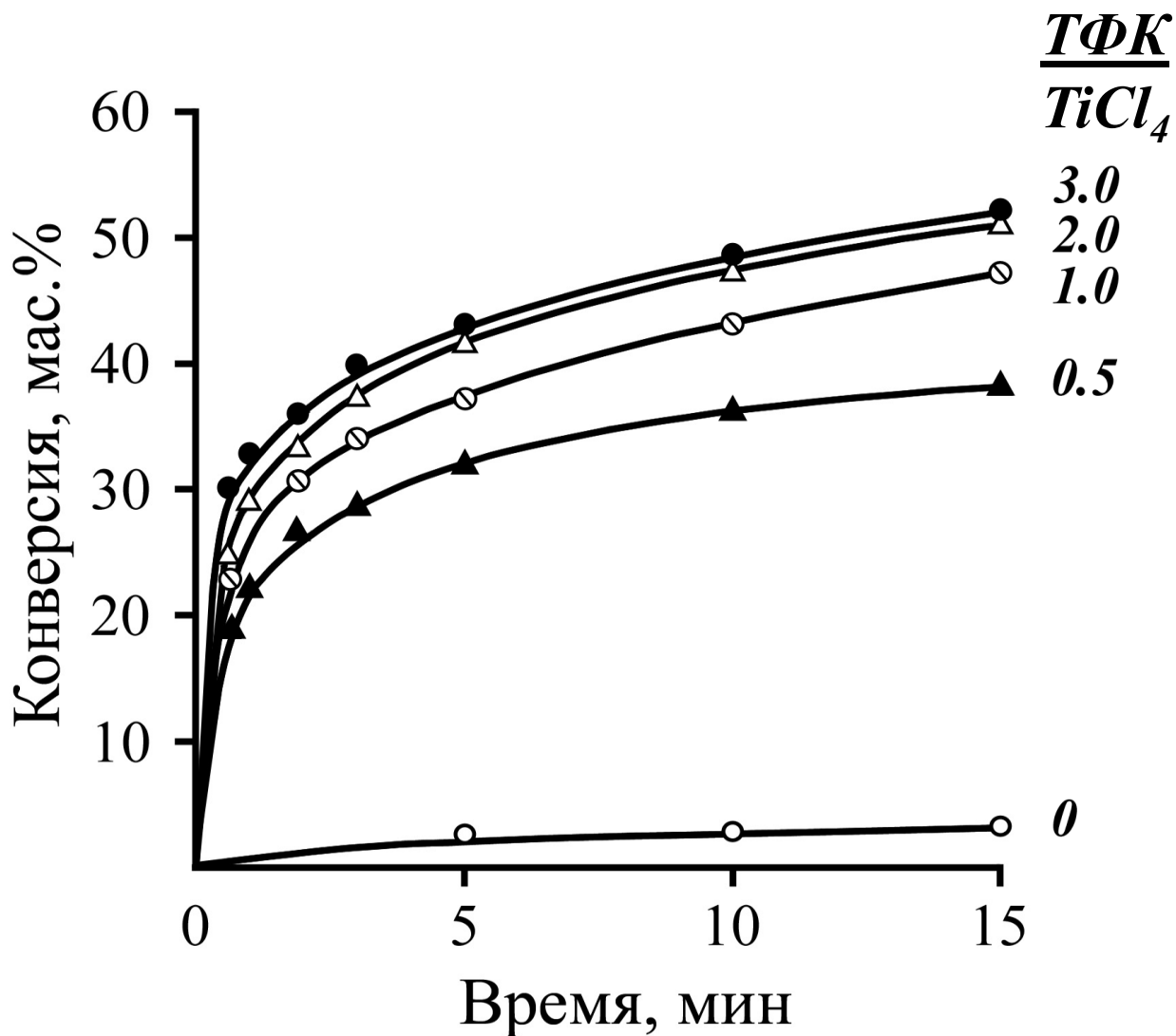


Рис.1. Конверсионные зависимости полимеризации 1,3-пентадиена при различном мольном соотношении ТФК к TiCl_4 . $[\text{C}_5\text{H}_8]=4.0$, $[\text{TiCl}_4]=0.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 20°C , CH_2Cl_2 .

Табл.1. Зависимость молекулярных характеристик и ненасыщенности (H_n) поли-1,3-пентадиена от времени полимеризации. Условия: $[C_5H_8]=4.0$, $[CF_3COOH]=3.0 \cdot 10^{-2}$, $[TiCl_4]=1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $20^\circ C$, CH_2Cl_2 .

Время полимеризации	Конверсия мономера, мас. %	Молекулярные характеристики			H_n , моль %
		$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	
1 сек	36.3	4.3	12.1	2.8	76
2 сек	44.5	4.3	12.6	2.9	74
5 сек	51.1	4.3	13.3	3.1	74
60 сек	62.9	4.4	13.6	3.1	73
5 мин	73.7	4.6	63.2	13.7	72
4 час	91.4	5.0	121.5	24.3	71

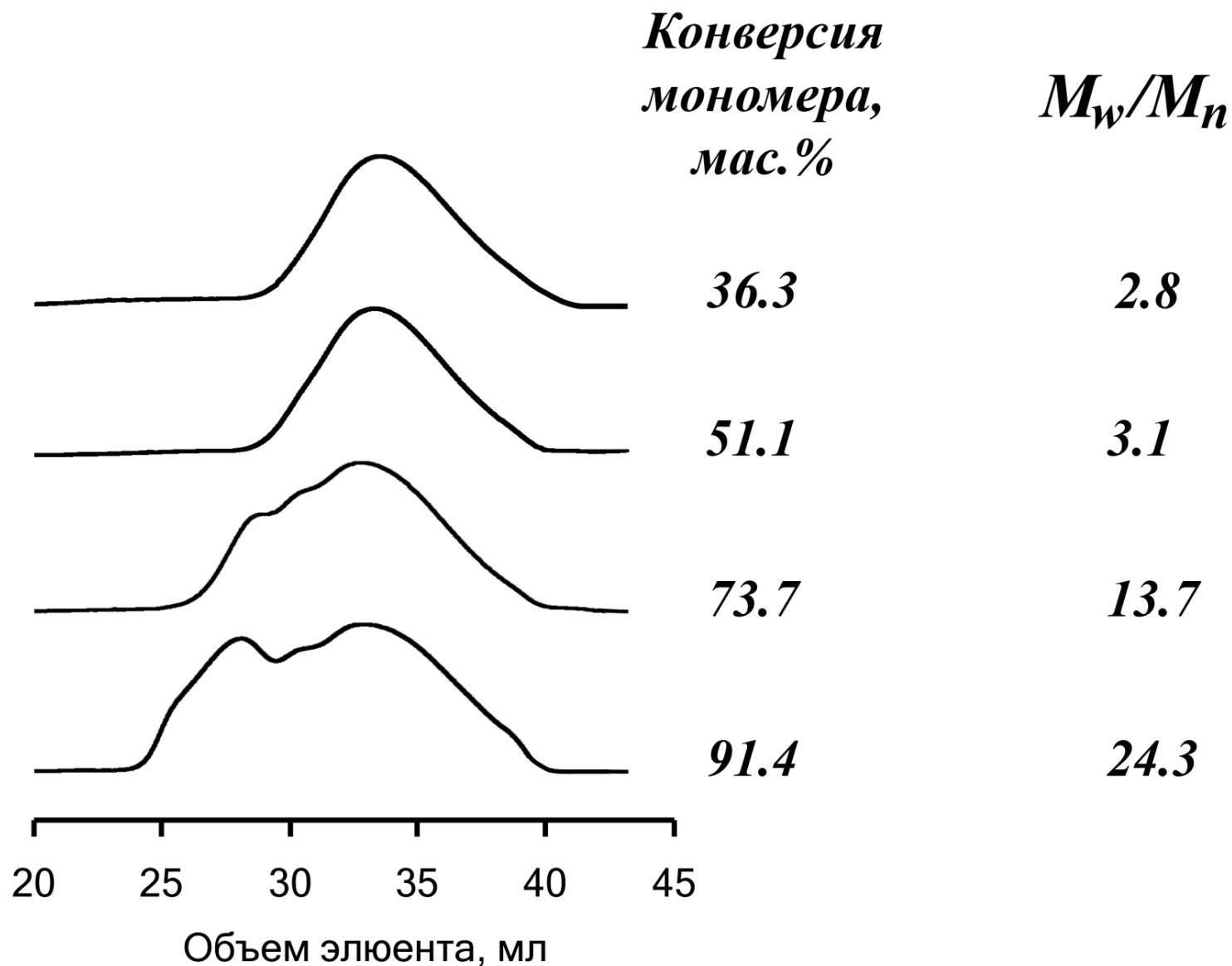


Рис.2. Хроматограммы поли-1,3-пентадиена, полученного при конверсии мономера 36.3, 51.1, 73.7, 91.4 мас.%. ЖХ «Waters-Alliance GPCV-2000», сет колонок: 10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^6 Å; элюент – толуол, 1 мл/мин, 30°C.

Табл.2. Зависимость молекулярных характеристик и ненасыщенности (H_n) поли-1,3-пентадиена от времени полимеризации. Условия: $[C_5H_8]=4.0$, $[CF_3COOH]=3.0 \cdot 10^{-2}$, $[TiCl_4]=1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $20^\circ C$, CH_2Cl_2 .

Время полимеризации	Конверсия мономера, мас. %	Молекулярные характеристики			H_n , моль %
		$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	
1 сек	36.3	4.3	12.1	2.8	76
2 сек	44.5	4.3	12.6	2.9	74
5 сек	51.1	4.3	13.3	3.1	74
60 сек	62.9	4.4	13.6	3.1	73
5 мин	73.7	4.6	63.2	13.7	72
4 час	91.4	5.0	121.5	24.3	71

Литература по определению K_p и C_A из зависимости P_n от времени:

1. Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
2. Монаков Ю.Б., Толстикова Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990г

2. Определение начальных звеньев полимерной цепи методами ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии

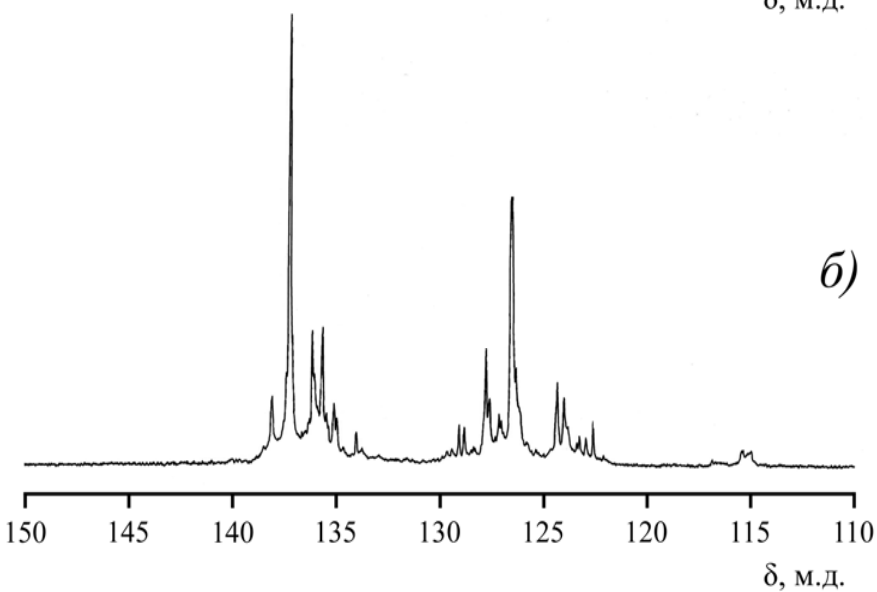
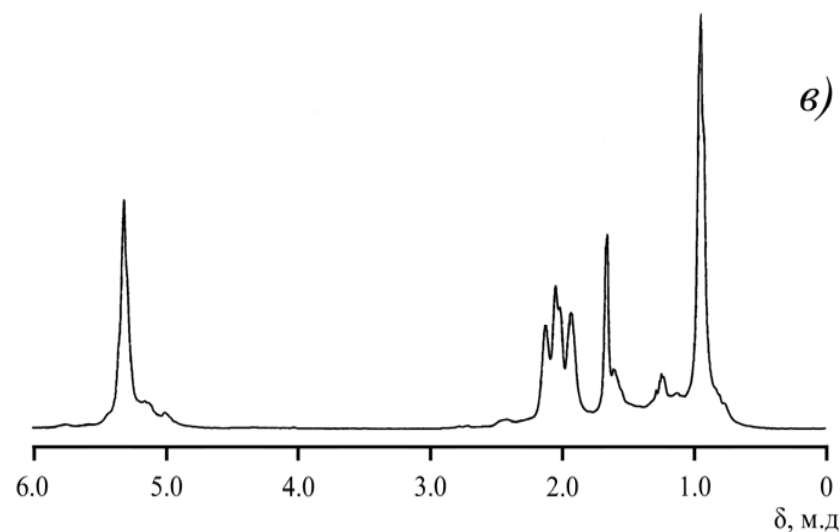
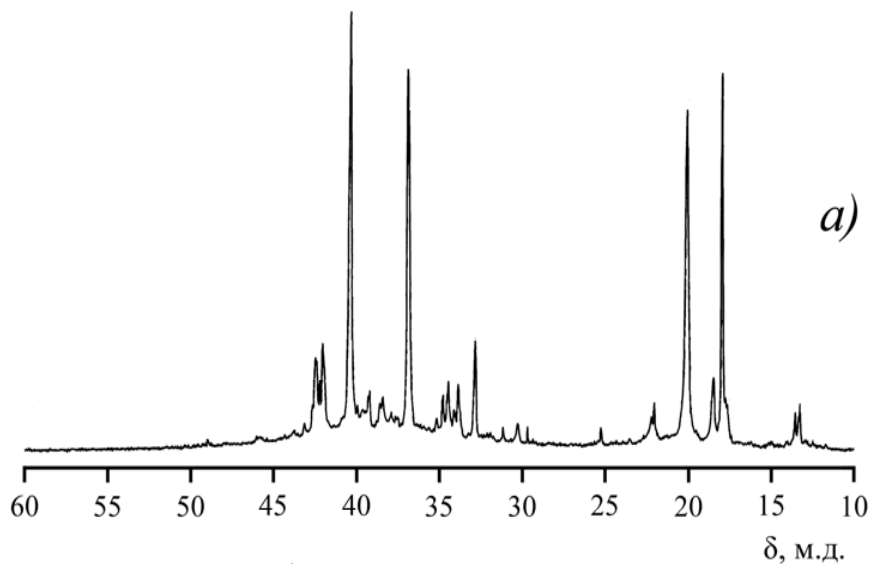
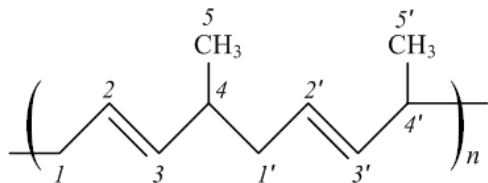


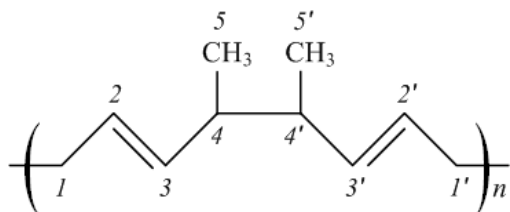
Рис.3. ^{13}C ЯМР-спектры (а, б) и ^1H ЯМР-спектр (в) поли-1,3-пентадиена. Условия синтеза полимера: $[\text{C}_5\text{H}_8]=4.0$, $[\text{TiCl}_4]=0.75 \cdot 10^{-2}$ моль/л, ТФК/ $\text{TiCl}_4=2.0$, -78°C , CH_2Cl_2 . Спектрометр «Bruker Avance-600».

- Литература по микроструктуре поли-1,3-пентадиена:*
1. Розенцвет В.А., Хачатуров А.С., Иванова В.П. ВМС, 2006, 48А, №6, с.939.
 2. Розенцвет В.А., Хачатуров А.С., Иванова В.П. Известия АН, сер.хим., 2007, №6, №6, с.1113.
 3. Rozentsvet V.A. et al. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. in press

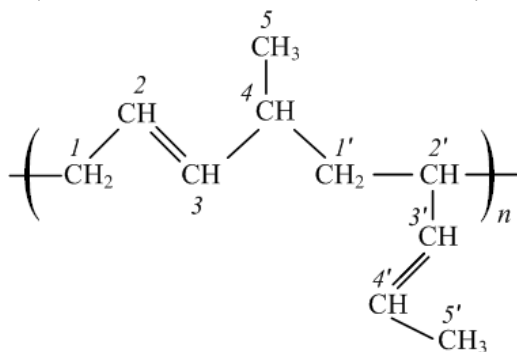
Диады структурных звеньев:



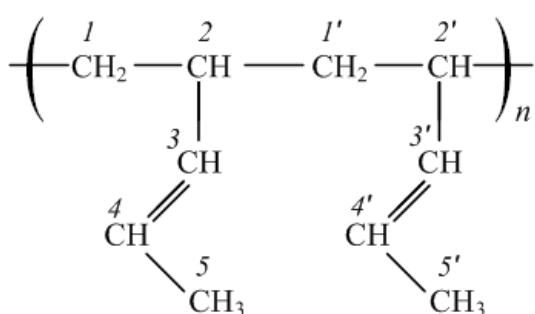
1,4-транс- "Г-Х"
(47 моль%)



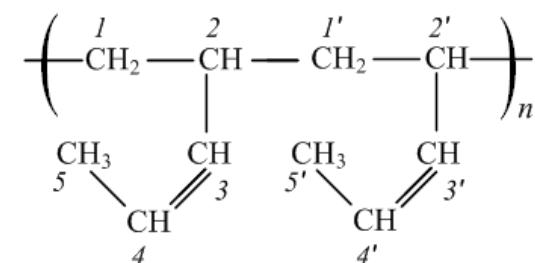
1,4-транс- "Х-Х"
(9 моль%)



1,4-транс-(1,2-звено)
(9 моль%)



1,2-транс-
(26 моль%)



1,2-цис-
(9 моль%)

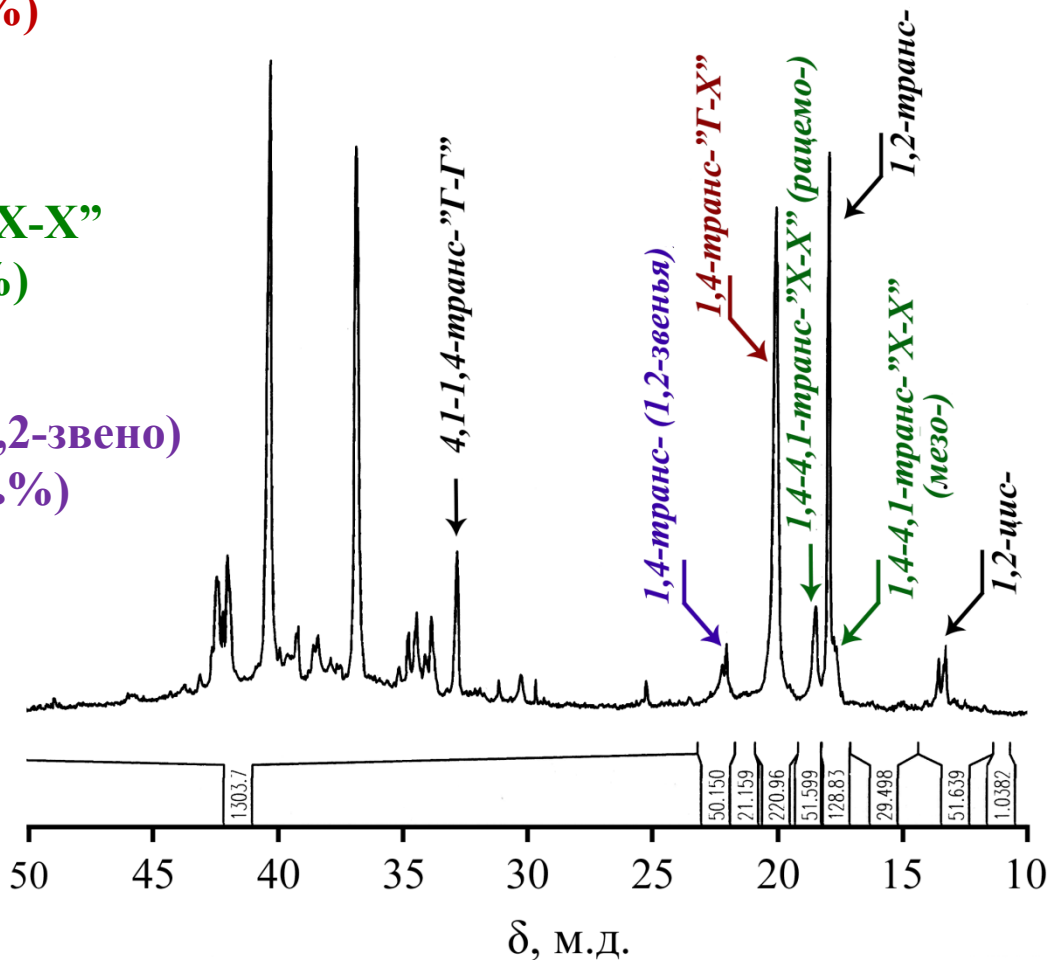
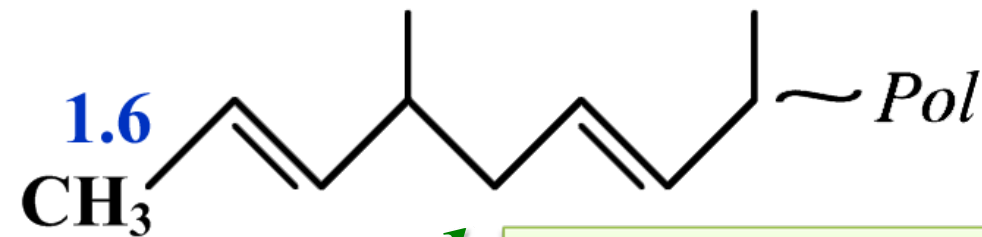


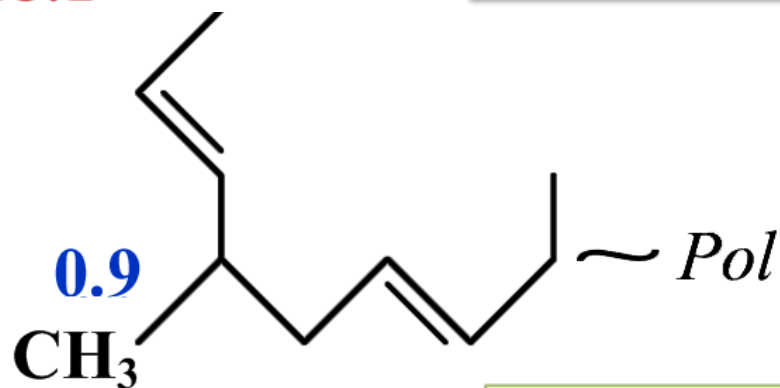
Рис.4. Алифатическая область ^{13}C - ЯМР спектра поли-1,3-пентадиена, синтезированного на каталитической системе $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{TiCl}_4$.

Начальные звенья полимерной цепи:



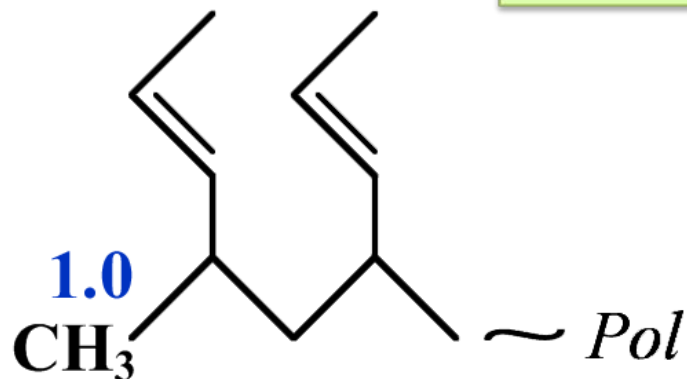
18.1

1. 1,4-транс-1,4-транс-Pol



20.2

2. 1,2-транс-1,4-транс-Pol



20.9

3. 1,2-транс-1,2-транс-Pol

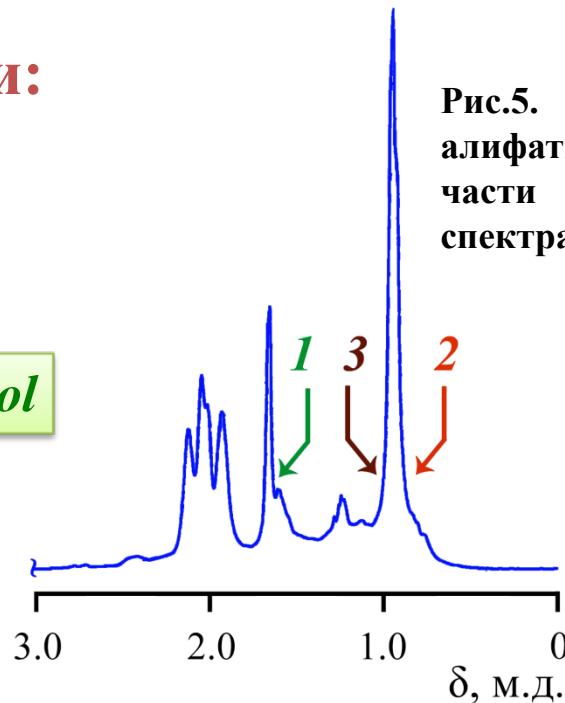


Рис.5. Фрагмент алифатической части ¹H ЯМР-спектра полимера

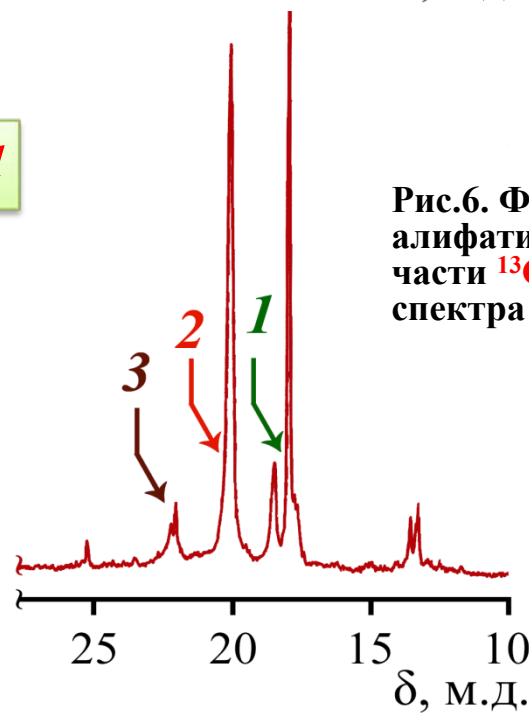


Рис.6. Фрагмент алифатической части ¹³C ЯМР-спектра полимера

3. Полимеризация 1,3-пентадиена на каталитической системе $TiCl_4$ -дейтерированная трифторуксусная кислота

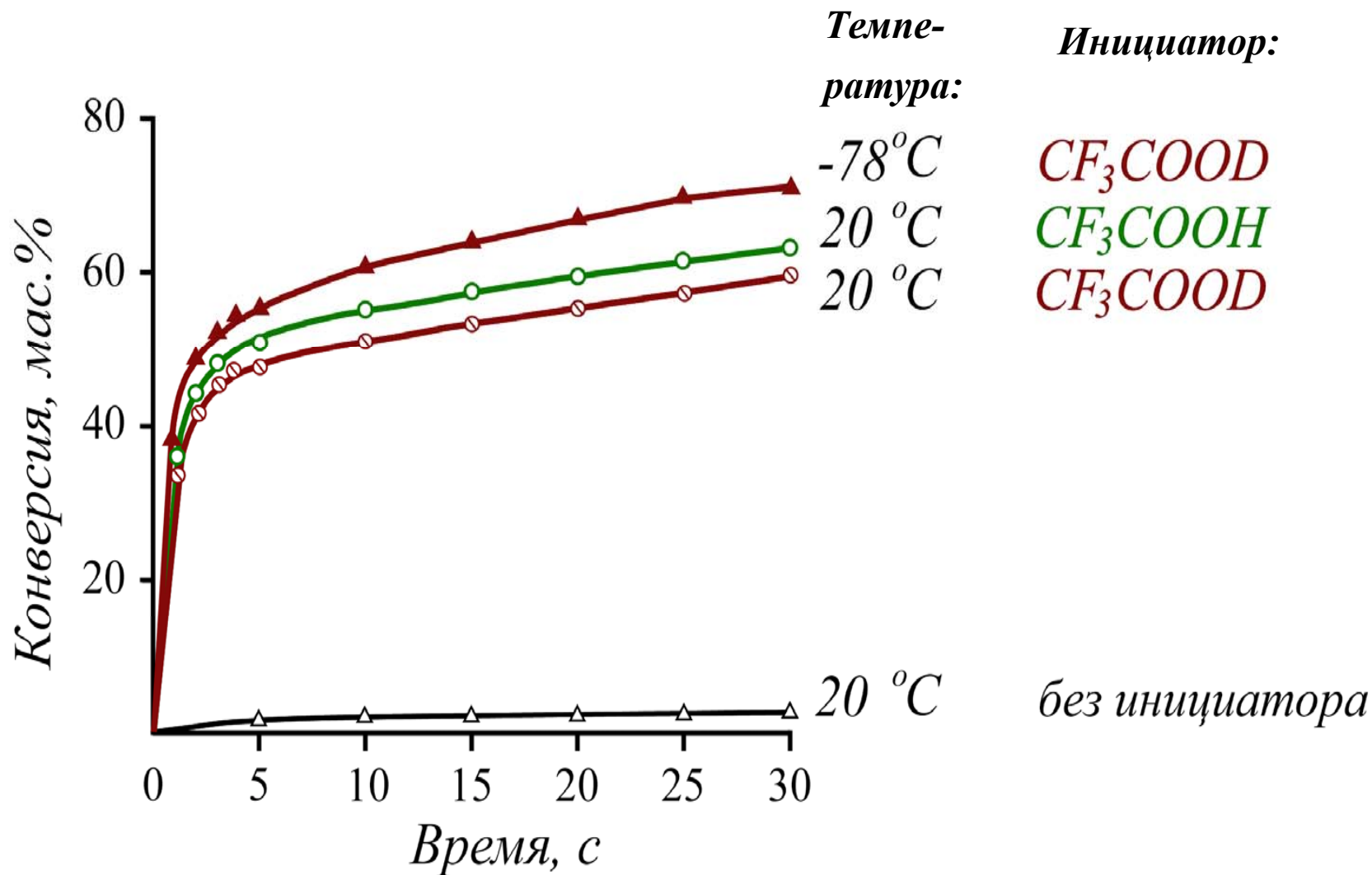
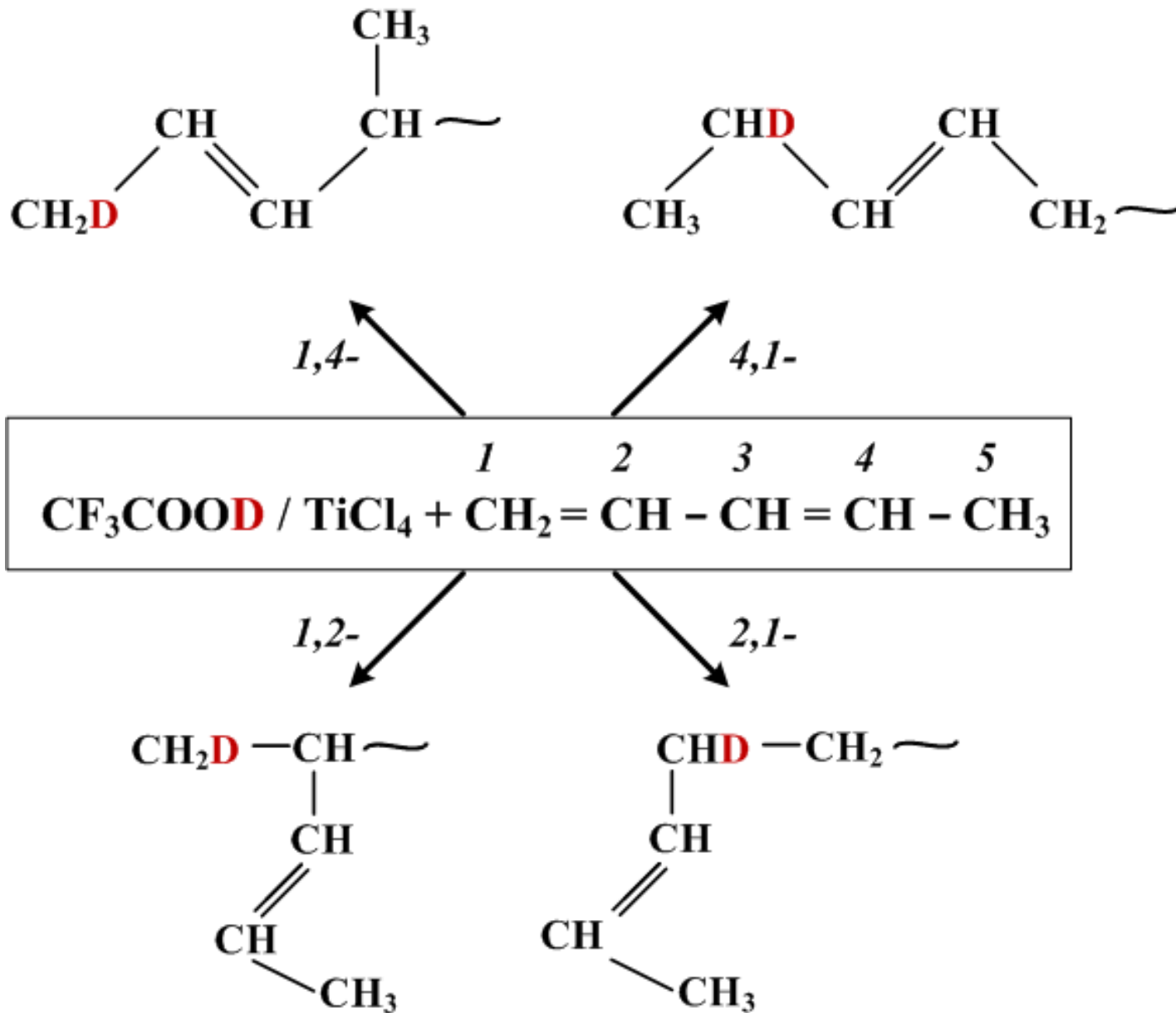


Рис.7. Зависимость конверсии 1,3-пентадиена от времени полимеризации, инициированной CF_3COOD или CF_3COOH в сочетании с $TiCl_4$. Условия: $[C_5H_8]=4.0$ моль/л, $[TiCl_4]=1.5 \cdot 10^{-2}$, $[CF_3COOD]=[CF_3COOH]=3.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, CH_2Cl_2 .

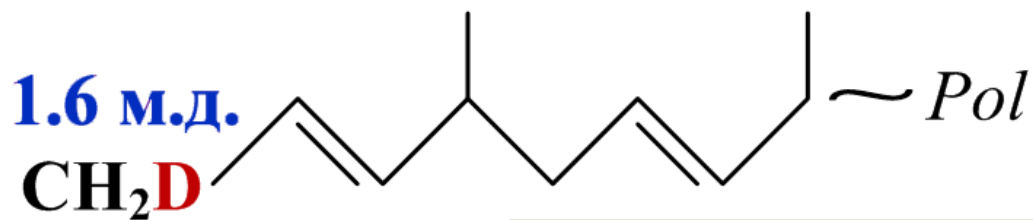
Табл.3. Зависимость молекулярных характеристик и ненасыщенности (H_n) поли-1,3-пентадиена от температуры полимеризации и конверсии мономера. Каталитическая система $CF_3COOD-TiCl_4$ (2:1). Условия: $[C_5H_8]=4.0$, $[TiCl_4]=1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л CH_2Cl_2 .

Темпе- ратура, °C	Конверсия мономера, мас. %	Молекулярные характеристики			H_n , моль %
		$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	
20	34.3	4.4	13.6	3.1	77
	43.3	4.3	13.8	3.2	76
	58.8	4.2	13.9	3.3	75
	71.4	4.5	44.8	10.0	74
	86.8	5.0	76.2	15.2	72
-78	38.0	5.0	47.6	9.5	82
	49.2	5.5	64.1	11.7	81
	55.6	5.4	79.8	14.8	80
	70.4	6.2	143.4	23.1	80
	72.6	5.8	138.2	23.8	79

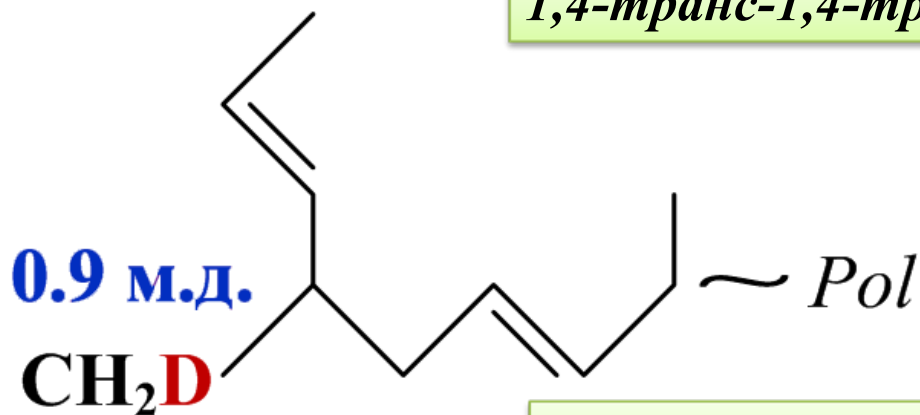
Возможные варианты начальных звеньев поли-1,3-пентадиена, образующихся при взаимодействии дейтерия с мономером.



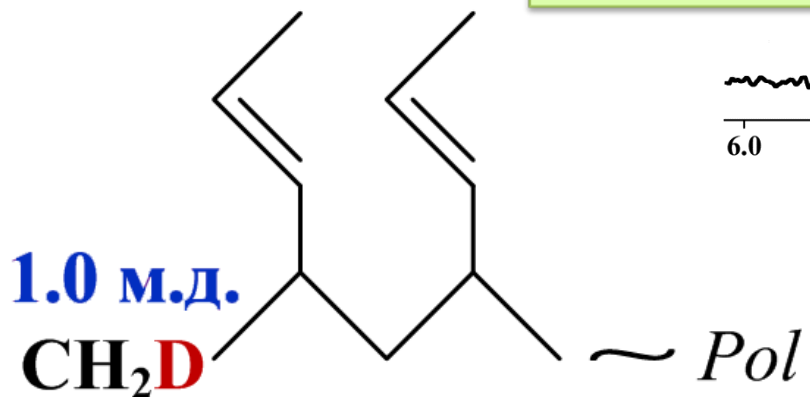
Начальные звенья полимерной цепи:



1,4-транс-1,4-транс-Pol



1,2-транс-1,4-транс-Pol



1,2-транс-1,2-транс-Pol

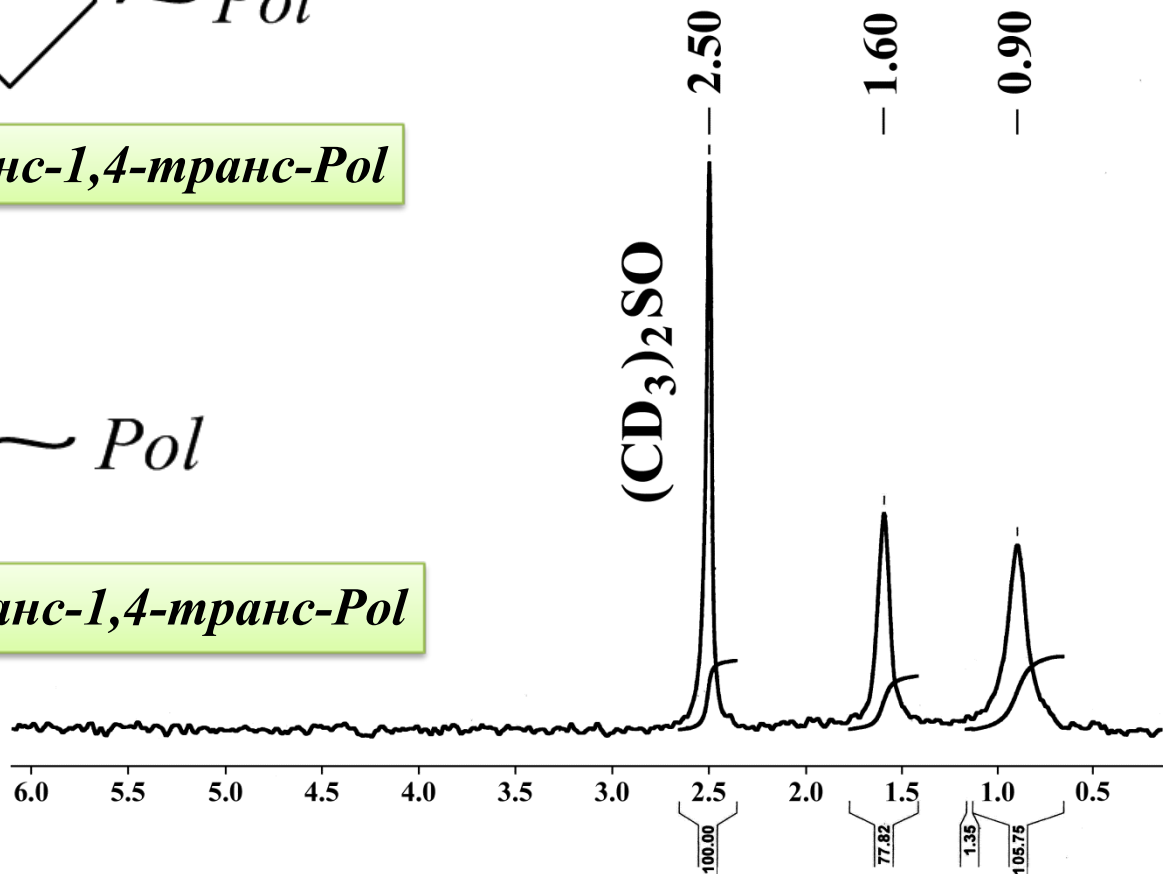


Рис.8. ²H ЯМР-спектр поли-1,3-пентадиена, синтезированного на $\text{TiCl}_4\text{-CF}_3\text{COOD}$.

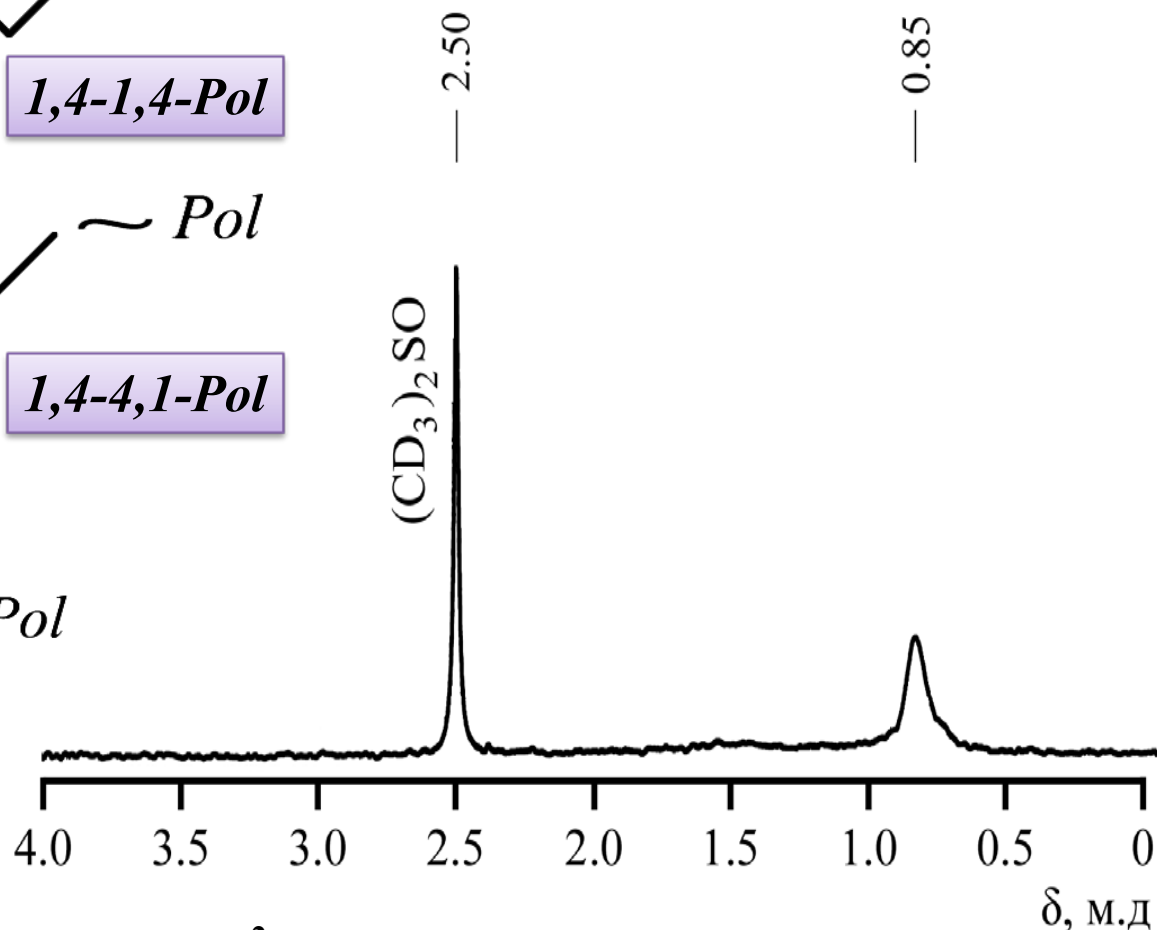
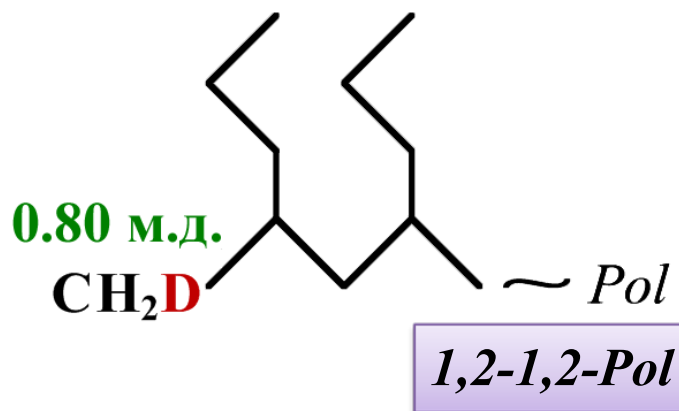
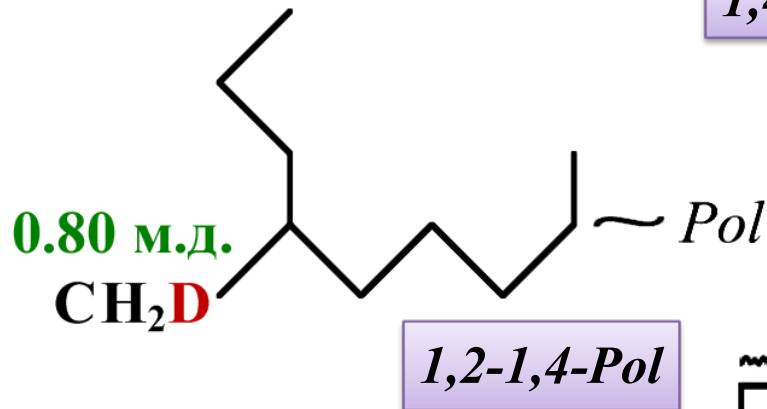
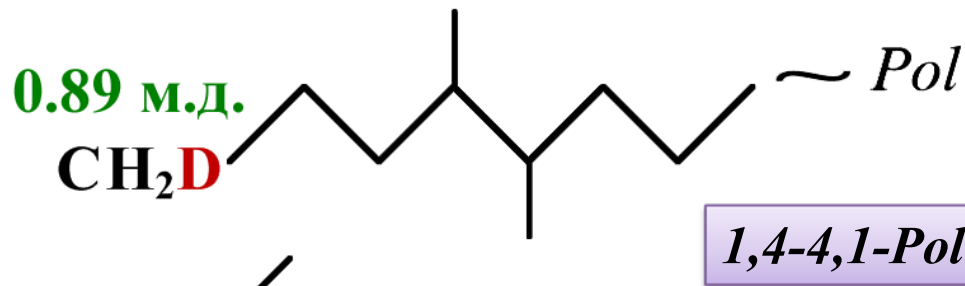
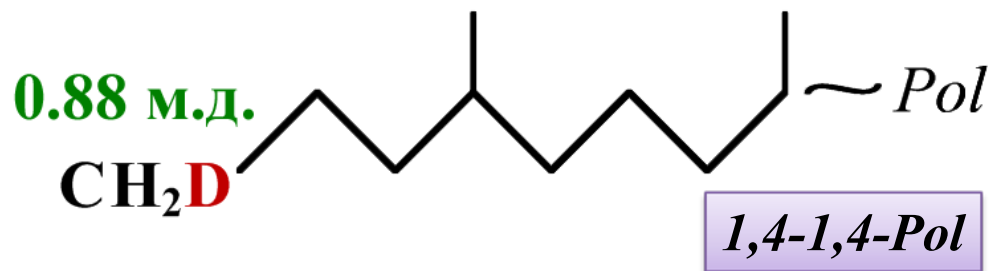
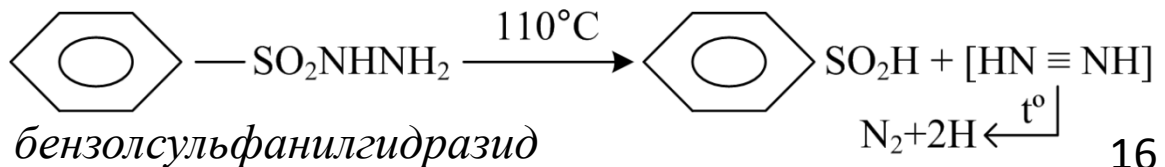


Рис.9. ^2H ЯМР гидрированного поли-1,3-пентадиена, полученного на $\text{CF}_3\text{COOD}/\text{TiCl}_4$.



Контрольные эксперименты по изучению путей попадания дейтерия в поли-1,3-пентадиен:

№1 – возможность попадания дейтерия из растворителя путем обмена между атомами дейтерия растворителя и водорода мономера или полимера;

№2 – возможность попадания дейтерия при взаимодействии инициатора с «готовой» макромолекулой.

№№ экспериментов	Исходный продукт	Растворитель	Каталитическая система	Время реакции	Выход полимера, %	Содержание дейтерия в полимере, г/г полимера
1	1,3-пентадиен ^a	CD₂Cl₂	CF ₃ COOH/TiCl ₄	5 мин	65.7	0
				4 час	80.4	0
2	поли-1,3-пентадиен ^b	CH ₂ Cl ₂	CF₃COOD/TiCl₄	5 мин	–	0
				4 час	–	следы

a [C₅H₈]=4.0 моль/л; *b* поли-1,3-пентадиен синтезирован на каталитической системе CF₃COOH/TiCl₄, концентрация полимера равна концентрации мономера в эксперименте №1. 20°C, [TiCl₄]=1.5·10⁻², [CF₃COOH]=[CF₃COOD]=3.0·10⁻² моль/л. 17

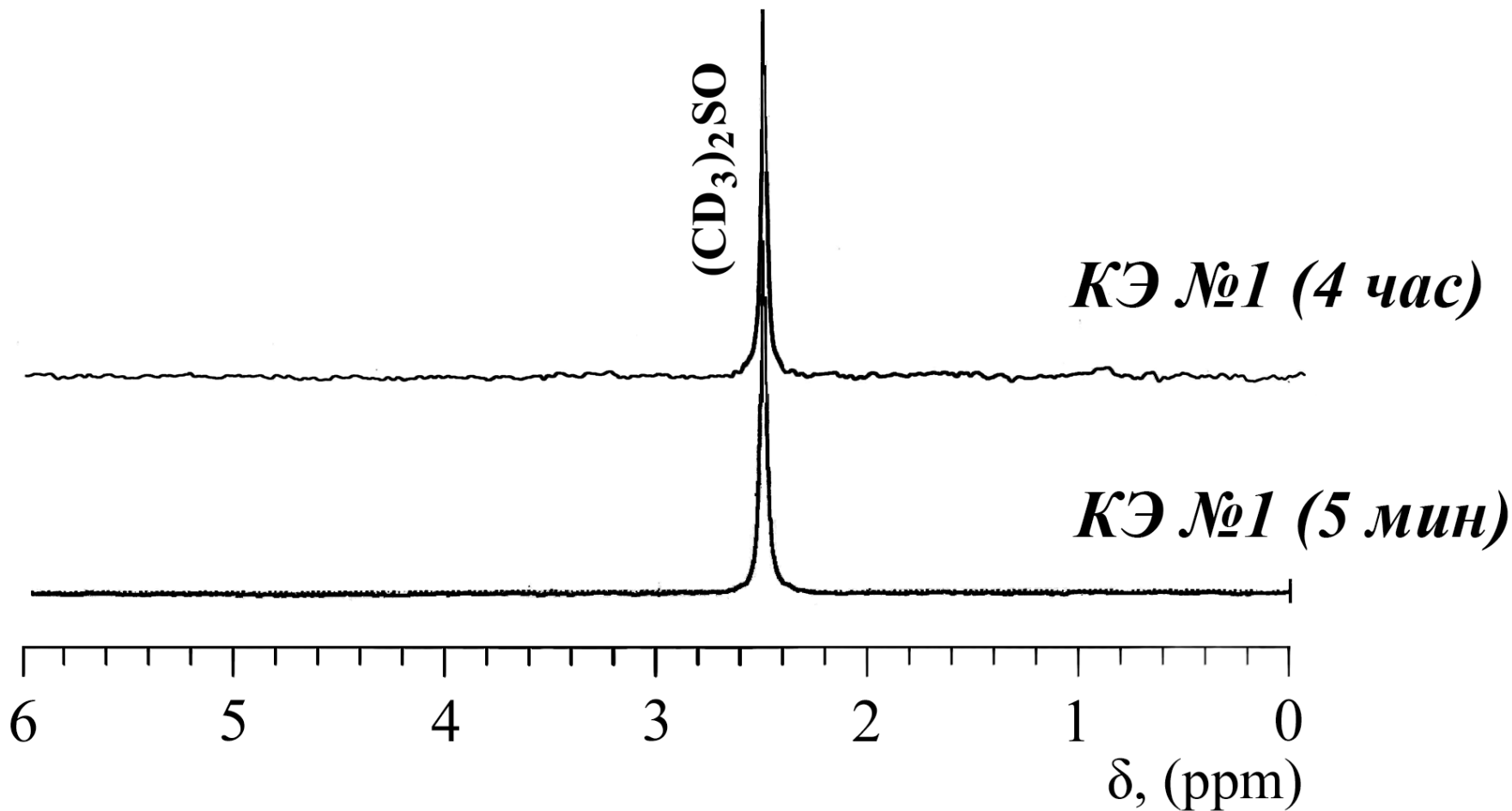


Рис.10. ^2H ЯМР-спектры поли-1,3-пентадиена, полученного в условиях контрольного эксперимента №1.

Контрольные эксперименты по изучению путей попадания дейтерия в поли-1,3-пентадиен:

№1 – возможность попадания дейтерия из растворителя путем обмена между атомами дейтерия растворителя и водорода мономера или полимера;

№2 – возможность попадания дейтерия при взаимодействии инициатора с «готовой» макромолекулой.

№№ экспериментов	Исходный продукт	Растворитель	Каталитическая система	Время реакции	Выход полимера, %	Содержание дейтерия в полимере, г/г полимера
1	1,3-пентадиен ^a	CD ₂ Cl ₂	CF ₃ COOH/TiCl ₄	5 мин	65.7	0
				4 час	80.4	0
2	поли-1,3-пентадиен ^b	CH ₂ Cl ₂	CF ₃ COOD/TiCl ₄	5 мин	–	0
				4 час	–	следы

a [C₅H₈]=4.0 моль/л; *b* поли-1,3-пентадиен синтезирован на каталитической системе CF₃COOH/TiCl₄, концентрация полимера равна концентрации мономера в эксперименте №1. 20°C, [TiCl₄]=1.5·10⁻², [CF₃COOH]=[CF₃COOD]=3.0·10⁻² моль/л. 19

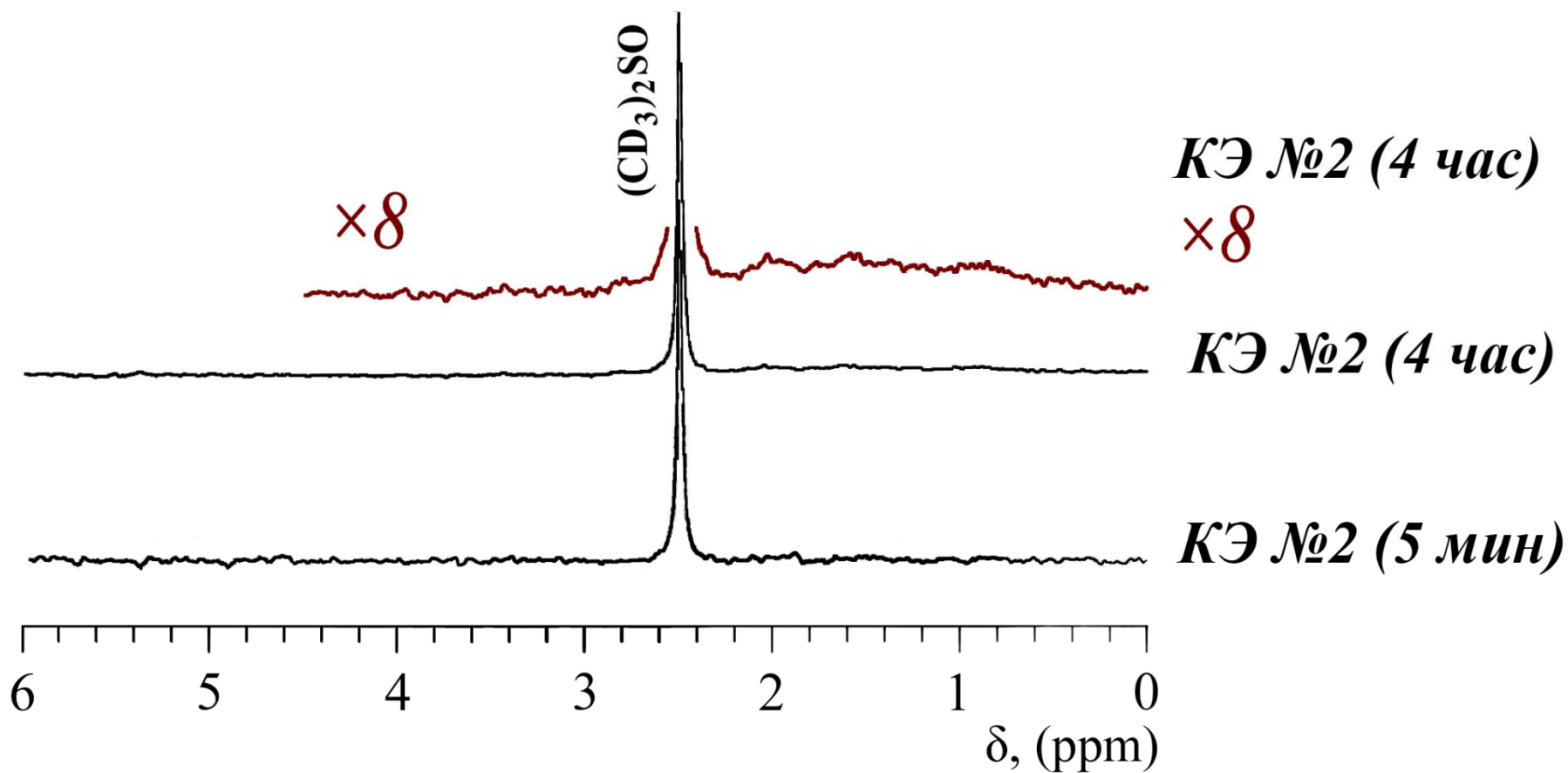


Рис.11. ^2H ЯМР-спектры поли-1,3-пентадиена, полученного в условиях контрольного эксперимента №2.

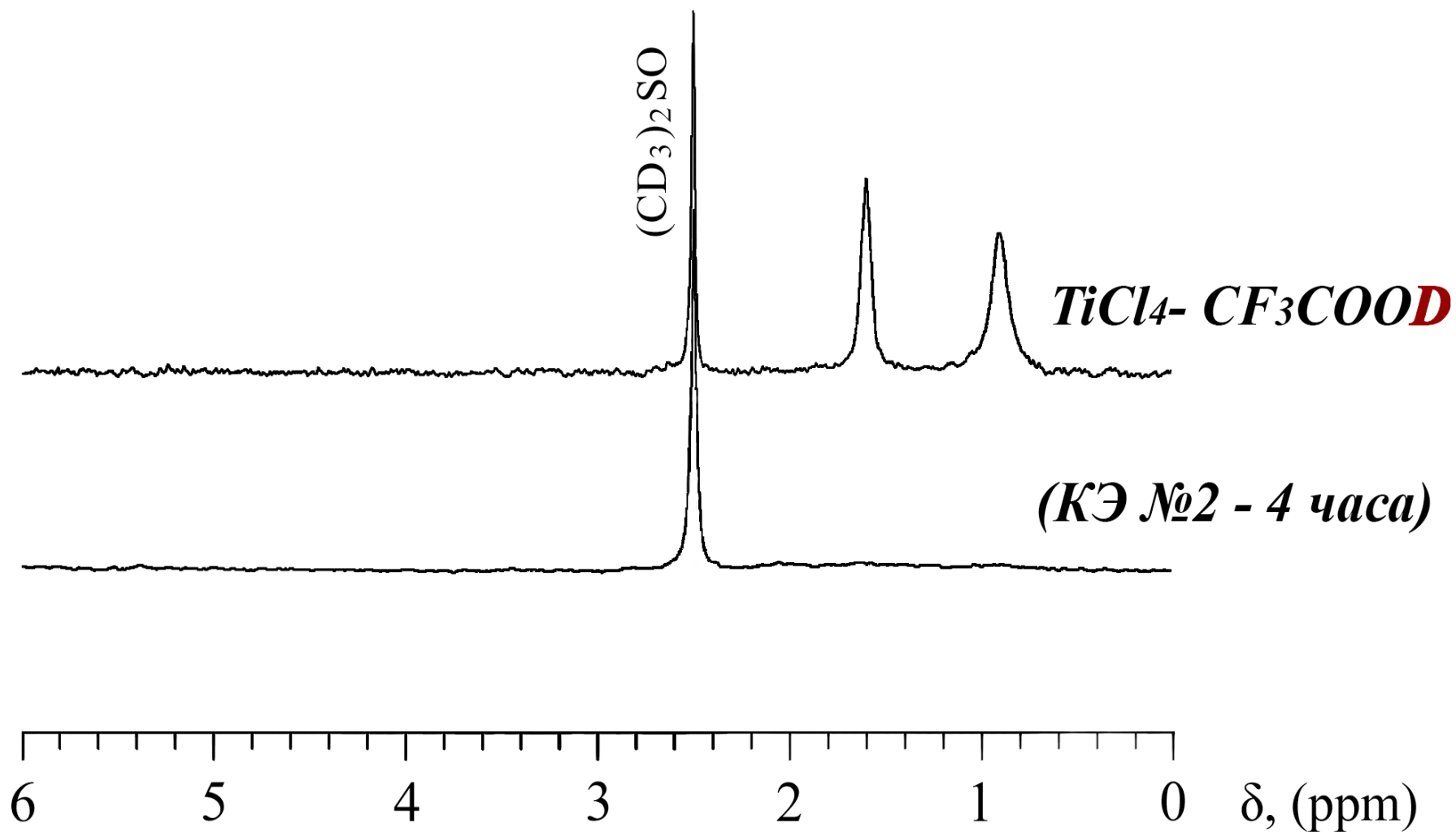


Рис.12. ^2H ЯМР-спектры поли-1,3-пентадиена, полученного на каталитической системе $\text{TiCl}_4\text{-CF}_3\text{COOD}$ (1) и в условиях контрольного эксперимента №2 (2).

4. Определение начальной концентрации активных центров полимеризации

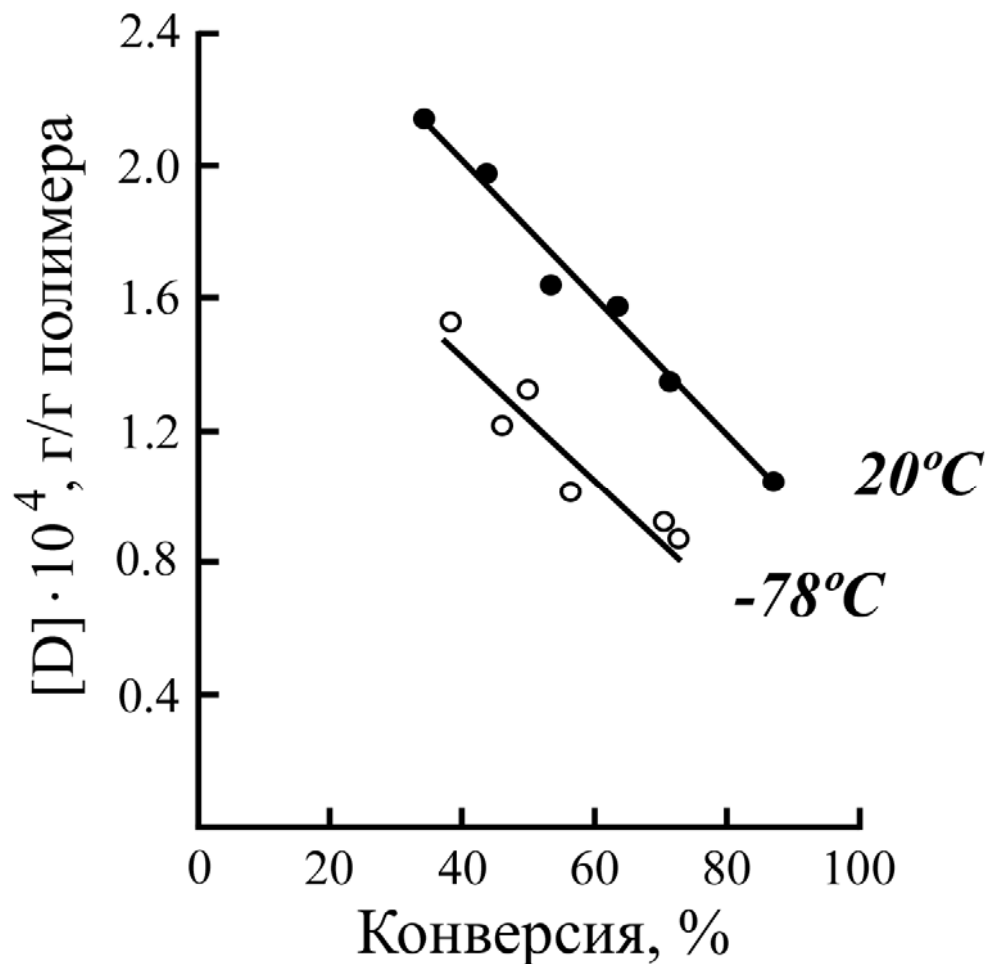


Рис.13. Зависимость концентрации дейтерия ($[D]$) в поли-1,3-пентадиене от конверсии мономера. Температура полимеризации 20°C (1) и -78°C (2). Условия полимеризации: $[CF_3COOD]=3.0 \cdot 10^{-2}$, $[TiCl_4]=1.5 \cdot 10^{-2}$, $[C_5H_8]=4.0$ моль/л, CH_2Cl_2 .

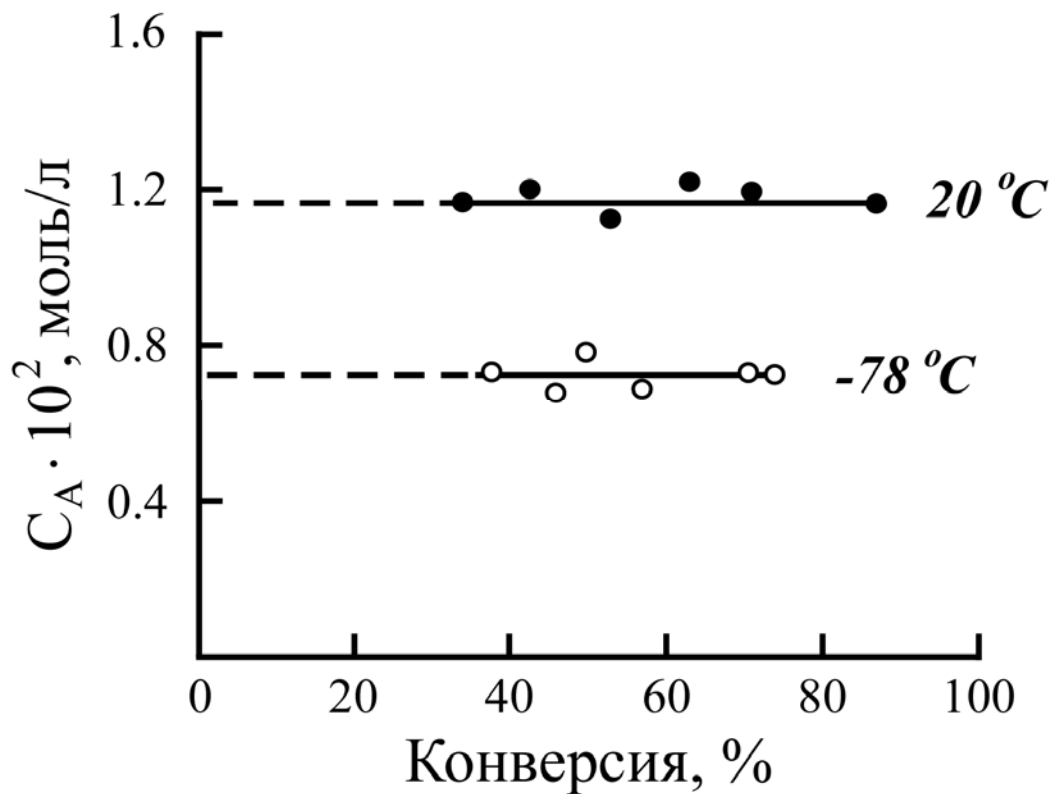


Рис.14. Зависимость концентрации активных центров (C_A) в системе от конверсии мономера при синтезе поли-1,3-пентадиена при температуре 20°C (1) и -78°C (2). Условия полимеризации на рис.12.

Темпе- ратура	C_A , моль/л	K_p , л/моль·мин	Степень использования D от CF_3COOD в системе
+ 20°C	$1.2 \cdot 10^{-2}$	1700	$\sim 37\%$
- 78°C	$0.7 \cdot 10^{-2}$	3300	$\sim 22\%$

Недостатки метода:

- 1. Метод требует применения ЯМР спектрометра высокого разрешения, наличие ^2H ЯМР датчика и относительно высокой концентрации начальных центров полимеризации в реакционной массе.***
- 2. Метод применим только для каталитических систем, для которых полимеризация 1,3-диенов под действием кислоты Льюиса без добавок инициатора идет с низкой скоростью (TiCl_4 , SnCl_4 , ZnCl_2 , ZnBr_2).***
- 3. Погрешность измерения концентрации активных центров полимеризации составляет ± 20 отн.% и связана с точностью измерения скорости полимеризации, взвешивания стандарта в ампуле ЯМР и корректностью интегрирования ^2H ЯМР-спектров.***

Выводы:

Использование меченных дейтерием инициаторов и метода ^2H ЯМР-спектроскопии синтезированных полидиенов позволяет определить начальную концентрацию активных центров и рассчитать константу скорости роста катионной полимеризации 1,3-пентадиена.

БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ!



В.А. Розенцвет В.Г. Козлов Ю.Б. Монаков

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ



НАУКА

CATIONIC POLYMERIZATION OF ISOPRENE: INITIATION BY COMPLEXES OF TITANIUM CHLORIDE WITH HALOGENOACETIC ACIDS

Bohumír MATYSKA, Ludmila PETRUSOVÁ, Karel MACH and Miroslav ŠVESTKA

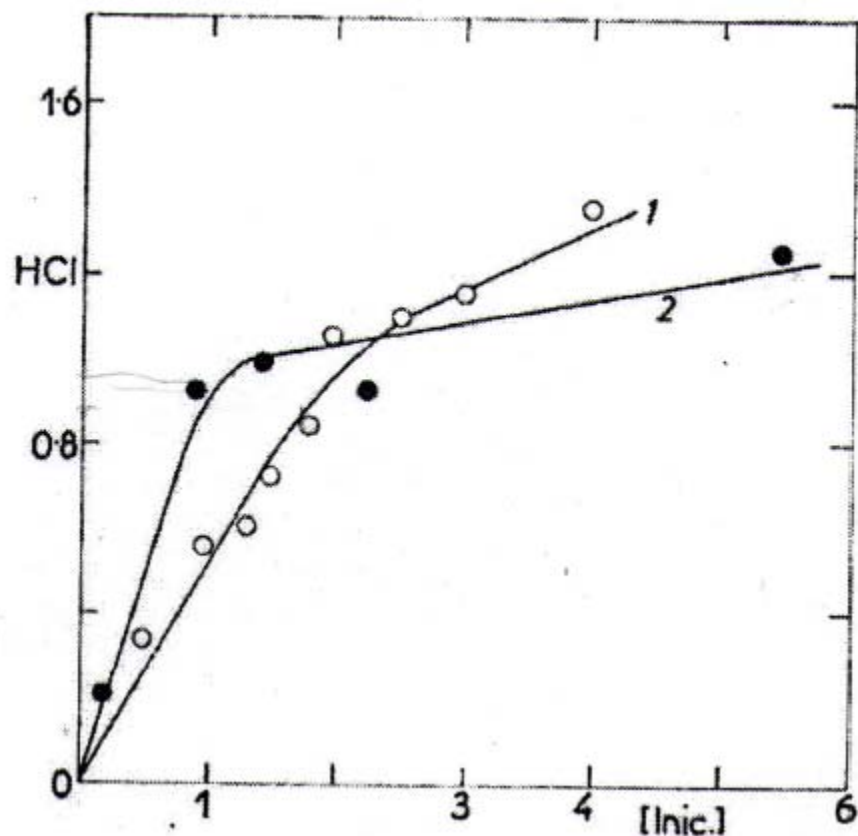
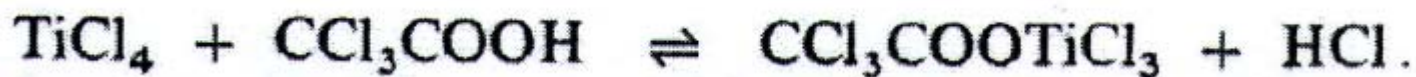


FIG. 7

Dependence of Released Amount of HCl (in mmol) on the Concentrations of the Initiator Components in Benzene at 20°C
 1 TiCl_4 1 mmol, init. = CCl_3COOH (mmol);
 2 CCl_3COOH 1.9 mmol, init. = TiCl_4 (mmol), total volume 4 ml.

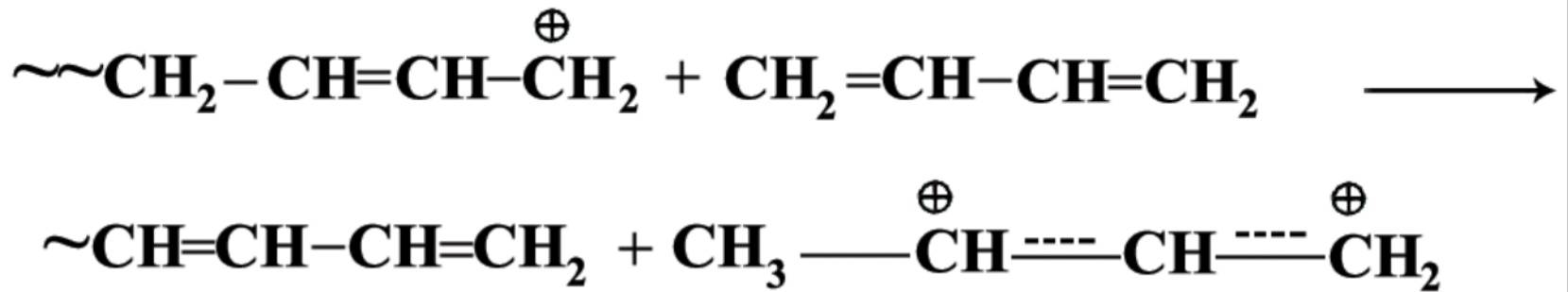
Новизна работы:

- 1) Впервые определили начальную концентрацию активных центров C_A и K_p для катионной полимеризации 1,3-диенов, до этого данных нет.
- 2) Определили структуру начального звена полимерной цепи (1,4-транс- и 1,2-транс).
- 3) Определили, что начальных 1,2-транс звеньев на 20% больше, чем 1,4-транс-звеньев.
- 4) В конце полимеризации содержание 1,4-транс-структур составляет 65 %, 1,2-транс-30 %, т.е. 1,4-транс в два раза больше, чем 1,2-транс-звеньев. Можно предположить, что двойные связи 1,2-транс-звеньев более легко вступают в реакцию передачи растущей цепи на полимер, т.е. в реакцию сополимеризации, поэтому они первыми исчерпываются.
- 5) Впервые приведены доказательства что важную роль играют передачи растущей цепи на мономер и полимер. ***Мы показали, что концентрация активных центров не меняется.***

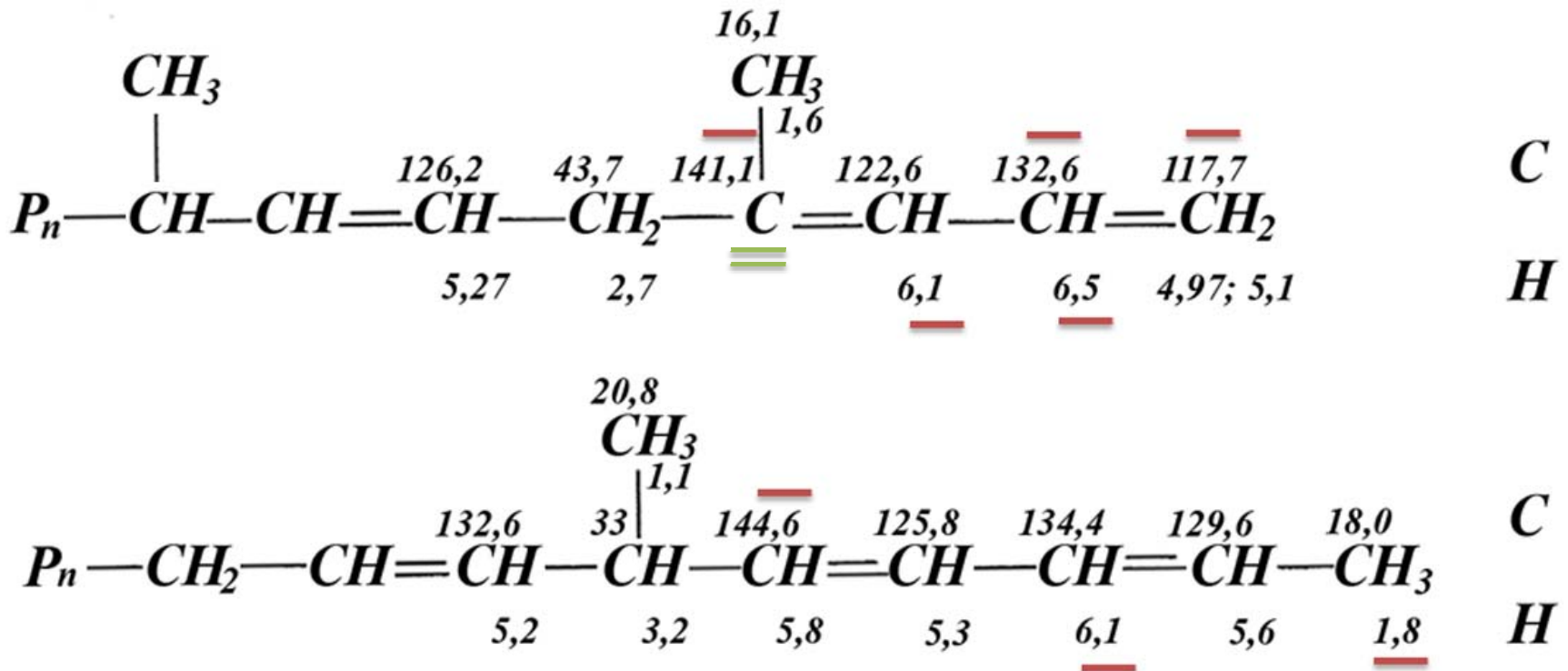
Не ясные вопросы:

- 1) не определены константы передачи цепи на мономер и полимер (конкретно, мы знаем только начальную скорость) Полностью охарактеризовать реакцию мы не можем.
- 2) Не изучено влияние условий полимеризации на константы скорости роста, у нас только для двух температур.

Предполагаемый механизм передачи цепи на мономер



[Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. М.: Мир, 1978. 408 с].



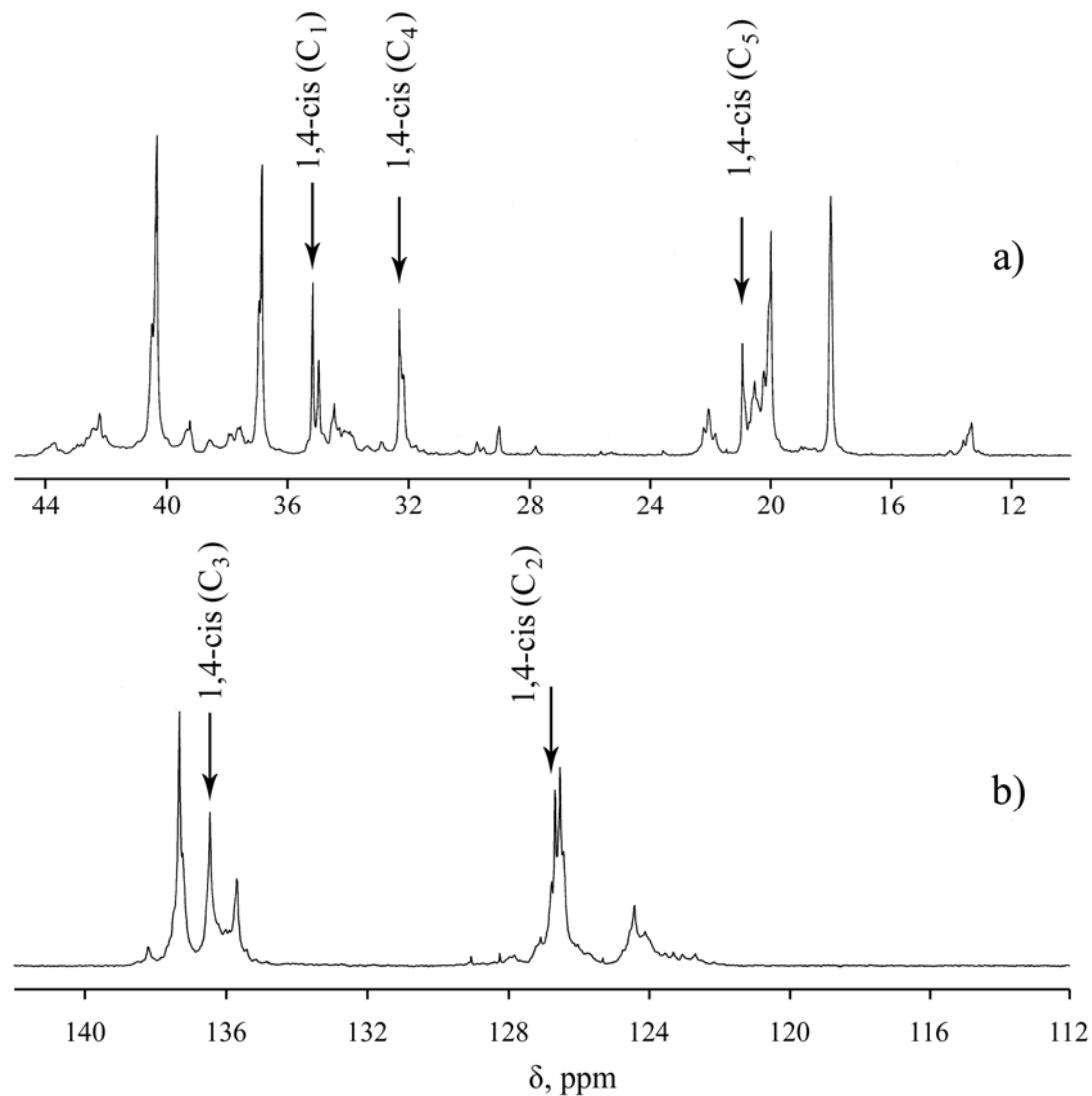


Figure S1. (a) Aliphatic, (b) Olefinic regions of ¹³C NMR spectrum of poly(1,3-pentadiene) of mixed structure synthesized with $\text{NdCl}_3 \times 3(\text{nC}_4\text{H}_9)_3\text{PO} / \text{iBu}_3\text{Al}$ catalytic system: $[\text{C}_5\text{H}_8]=2.0 \text{ M}$; $[\text{NdCl}_3]=5 \times 10^{-3} \text{ M}$; $\text{Al/Nd}=25$; Temperature: $80 \text{ }^\circ\text{C}$; Solvent: toluene; Monomer conversion: 84%.

Microstructure of synthesized poly(1,3-pentadiene) (mol%): *trans*-1,4-units: 38.1; *cis*-1,4-units: 21.5; *trans*-1,2-units: 26.3; *cis*-1,2-units: 4.5; *trans*-1,4-units connected with 1,2 structures: 9.6.

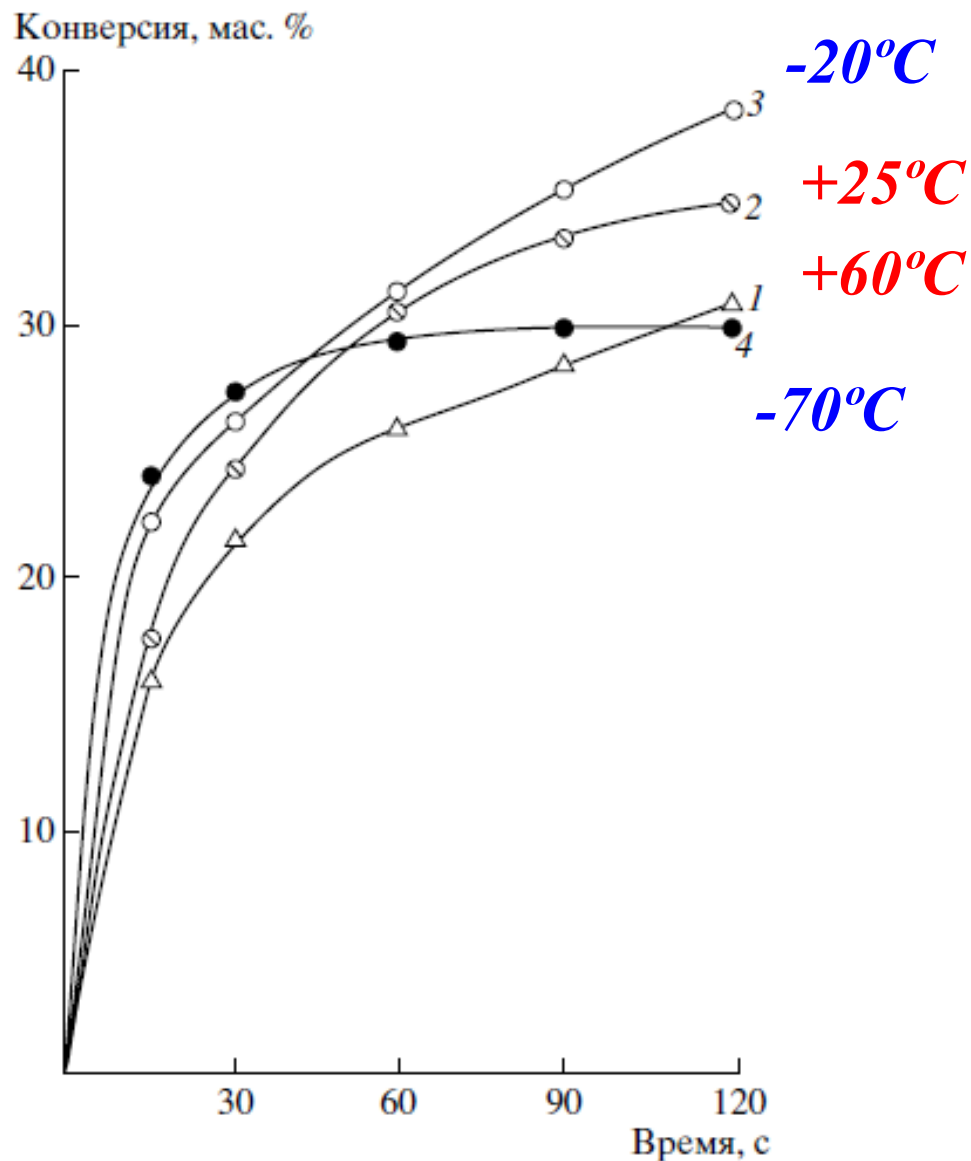
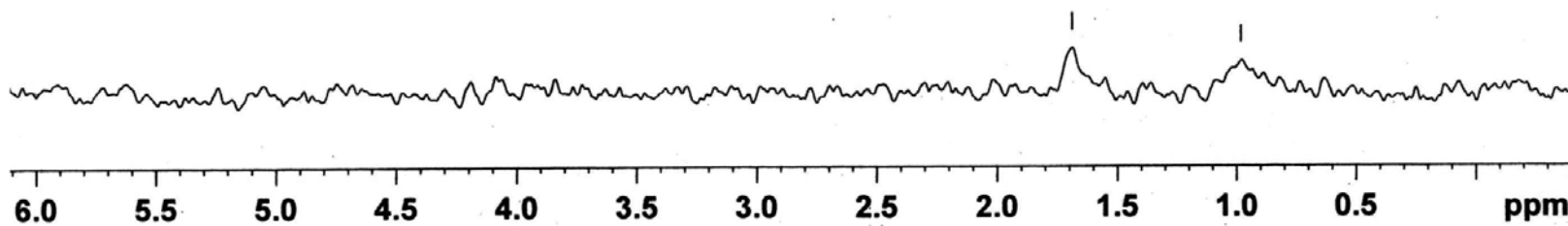
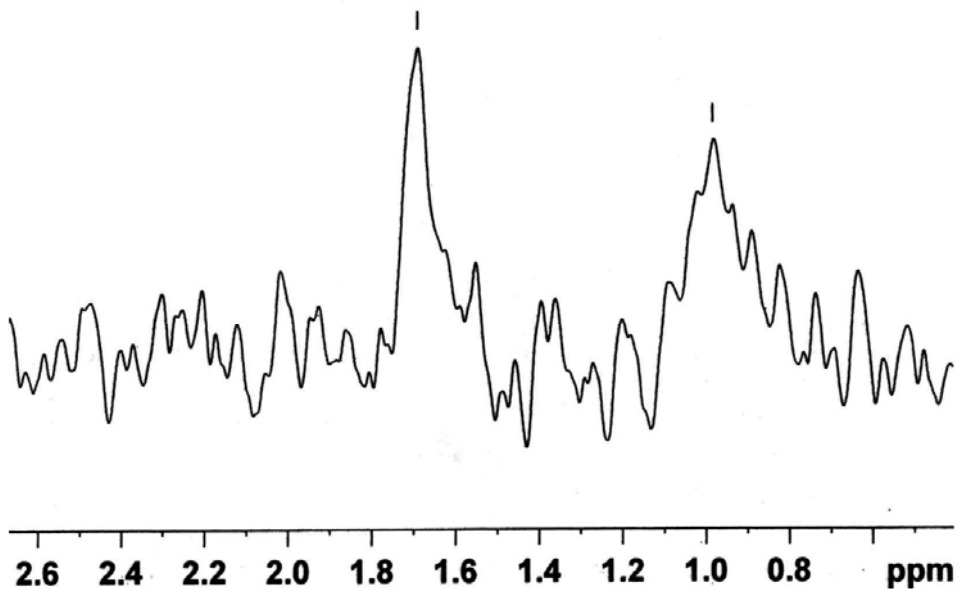


Рис. 1. Зависимость конверсии мономера от времени полимеризации при температуре процесса, °С: 60 (1), 25 (2), -20 (3) и -70 (4); условия: концентрация (моль/л) мономера 8.7, трихлоруксусной кислоты 0.04 и $TiCl_4$ 0.02, растворитель – гексан.

^2H ЯМР-спектр для $\text{TiCl}_4\text{-D}_2\text{O}$



$\text{моль } \text{D}_2\text{O}/\text{TiCl}_4 = 0,3$

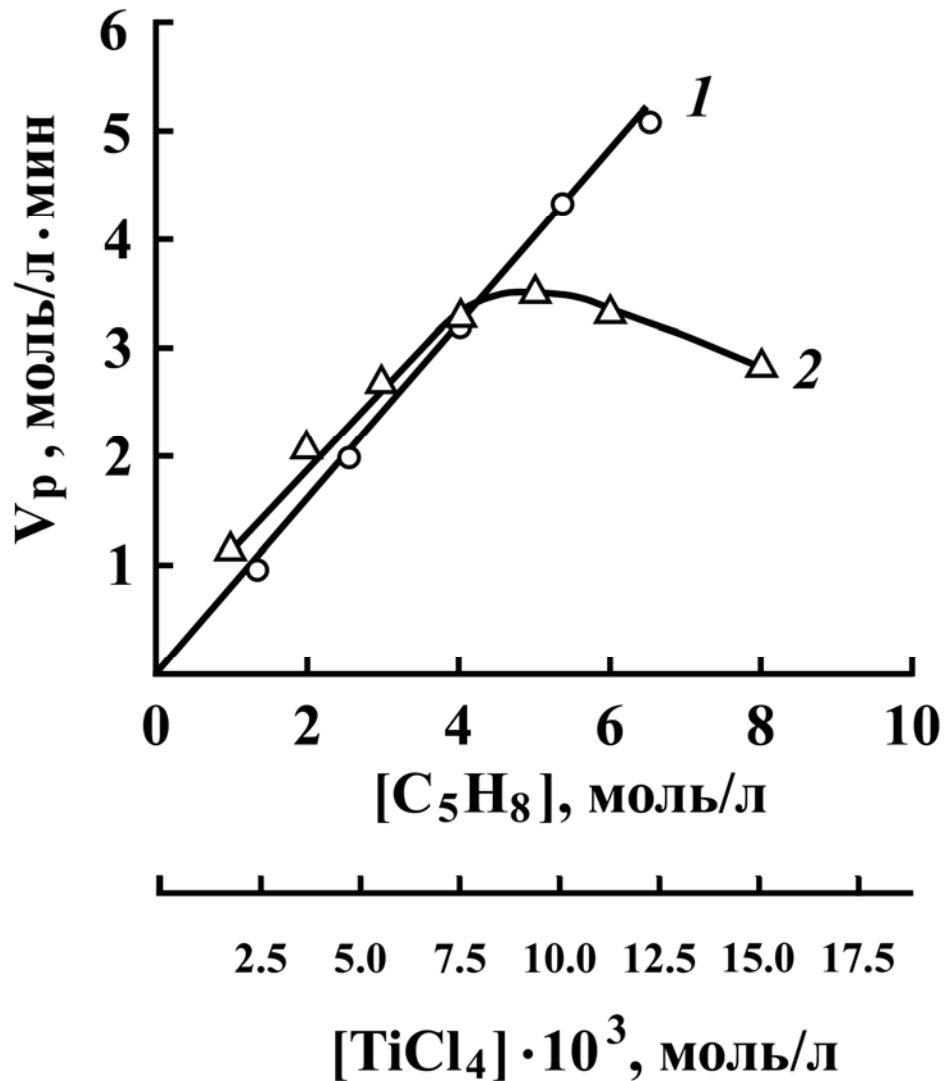
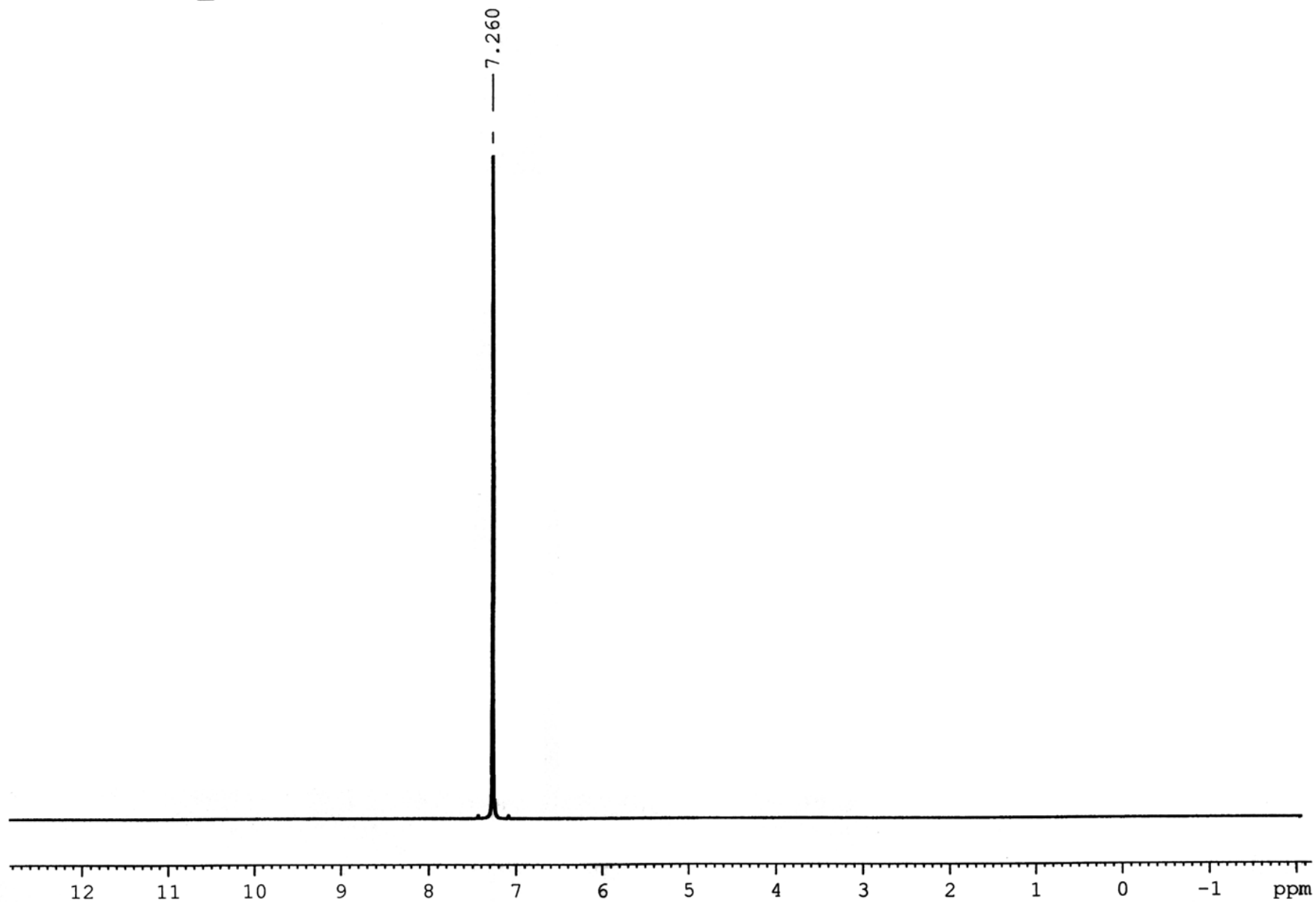


Рис.15. Зависимость начальной скорости полимеризации (V_p) 1,3-пентадиена от концентрации катализатора (1) и мономера (2).

Условия: 20°C, CH_2Cl_2 , ТФК/ $TiCl_4$ =2.0 для (1) – $[C_5H_8]=4.0$ моль/л, для (2) – $[TiCl_4]=7.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

#122_52, CDC13, H2



Дезактивация ППД **дейтерометанолом**, нет сигналов в ^2D ЯМР, есть спектры ^1H и ^{13}C ЯМР

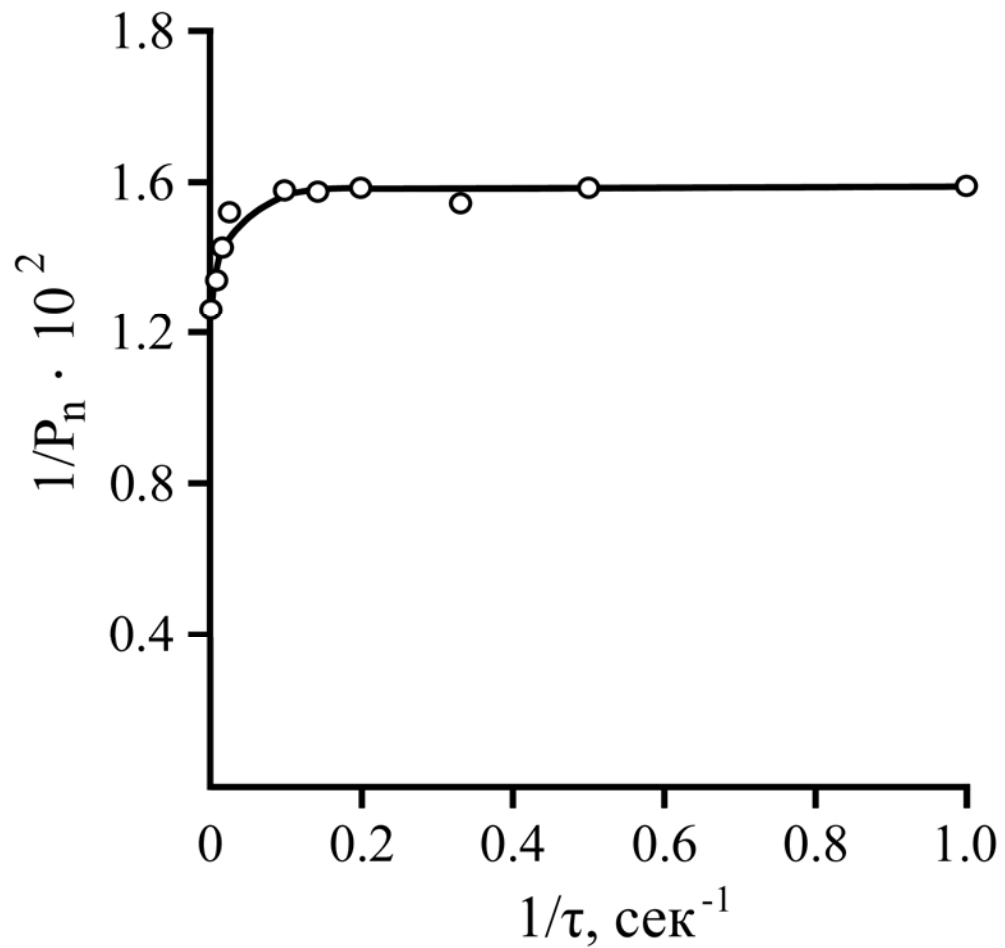
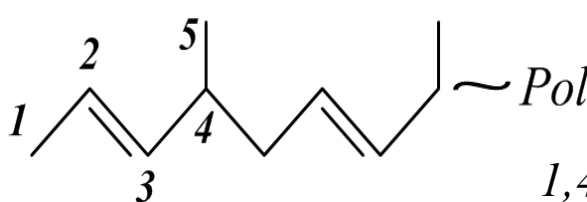
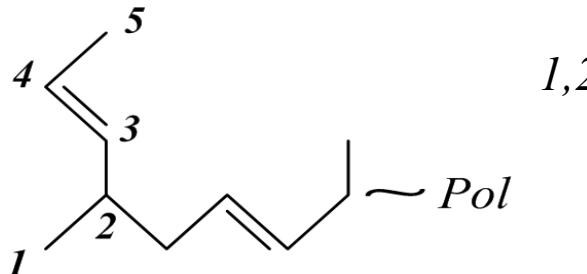
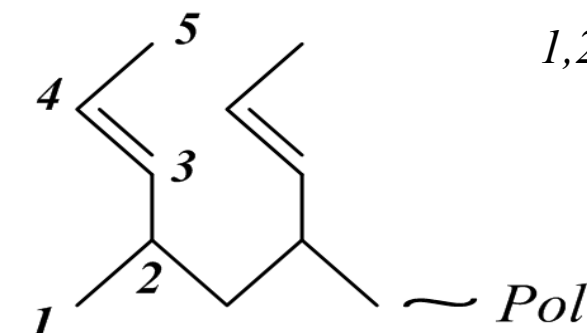
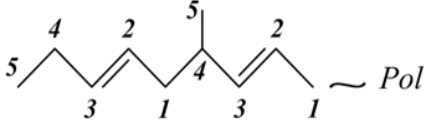

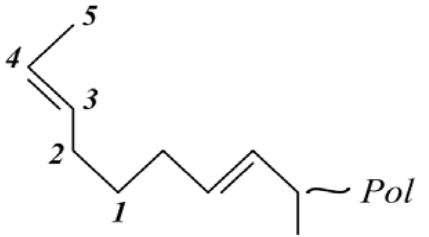
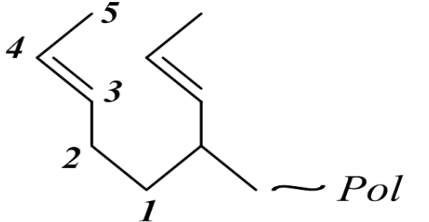


Рис.17. Зависимость $1/P_n$ от обратного времени полимеризации по данным табл.1

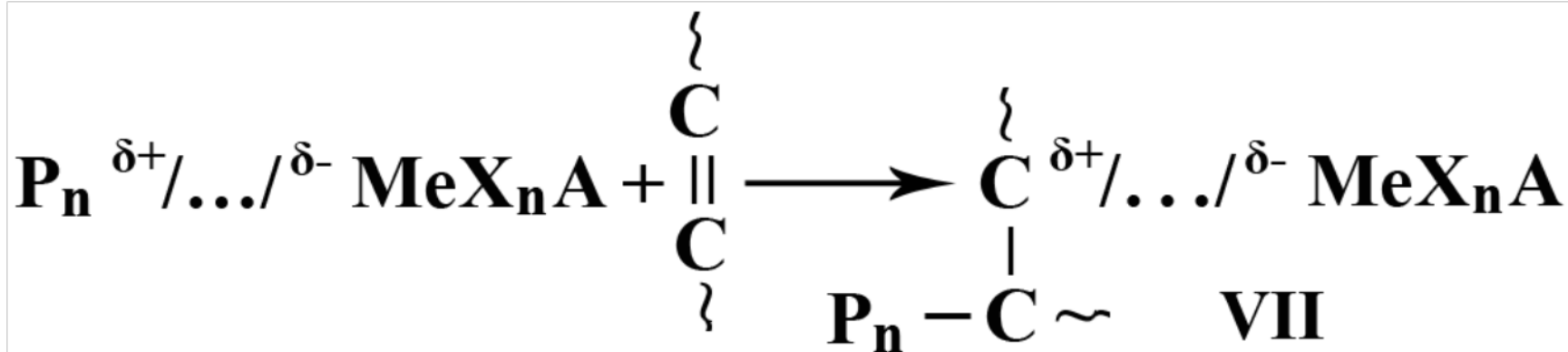
Расчетные значения химических сдвигов атомов С и Н в начальных **1,4-транс** и **1,2-транс-звеньях** на ^1H - и ^{13}C -ЯМР спектрах.

Начальное звено	Атомы	Расчетные δ для атомов Н и С, м.д.				
		1	2	3	4	5
 1,4-1,4-Pol	Н	1.6	5.3	5.4	2.3	0.9
	С	18.1	125.6	134.0	31.3	20.2
 1,2-1,4-Pol	Н	0.9	2.3	5.4	5.3	1.6
	С	20.2	31.3	134.0	125.6	18.1
 1,2-1,2-Pol	Н	1.0	2.3	5.2	5.3	1.6
	С	20.9	37.7	137.0	123.5	18.1

Расчетные значения химических сдвигов атомов С и Н в начальных 4,1-транс и 2,1-транс-звеньях на ^1H - и ^{13}C -ЯМР спектрах

Структура начального звена	Тип присоединения	Атомы	Расчетные δ для атомов для атомов Н и С, м.д.				
			1	2	3	4	5
	4,1-4,1-	Н	1.9	5.3	5.3	2.0	1.0
		С	33.8	128.1	131.7	24.8	14.3
	4,1-1,4-	Н	2.0	5.3	5.4	2.0	0.9
		С	29.6	131.9	131.5	24.8	14.3
	2,1-1,4-	Н	1.6	2.0	5.3	5.4	1.6
		С	28.0	31.7	130.3	124.9	17.9
	2,1-2,1-	Н	1.4	2.0	5.1	5.4	1.6
		С	33.9	31.5	130.9	124.9	17.9

Предполагаемый механизм передачи цепи на поли-1,3-диен



Структура концевго звена полимерной цепи

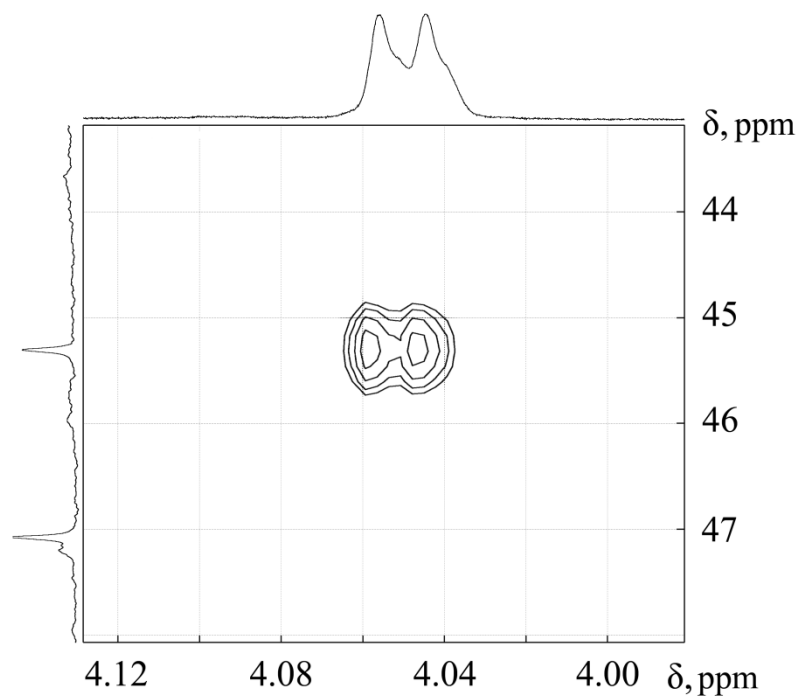


FIGURE 6 Fragment of ¹H{¹³C} HSQC 2D-NMR spectra of PPD-1 sample

