

УДК 66.095.26.542.91:547.27

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЛИТИЯ С ИЗОПРЕНОМ В ПОЛЯРНОЙ СРЕДЕ

О.Т.Бадалова, Н.А.Зейналов, Л.Н.Кулибекова

*Институт химических проблем им. акад. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 .Баку, пр.Г.Джавида, 29, e-mail: Samira_m@mail.ru*

Разработан способ получения олигоизопрена взаимодействием изопрена с металлическим литием в среде тетрагидрофурана. Изучены кинетика и механизм реакции олигомеризации изопрена в полярной среде с оценкой показателей реакции иницирования и роста цепи. Показано, что скорость иницирования лимитируется десорбцией первичных дилитиевых соединений с поверхности катализатора в раствор, рост цепи происходит по механизму «живой» полимеризации в жидкой фазе.

Ключевые слова: «живая» полимеризация, изопрен, металлический литий, кинетика, механизм.

Для решения задач полимерной химии наряду с интенсификацией действующих производств особо важное значение имеет создание новых эффективных, малостадийных, малоэнергетических, безотходных процессов. С этих позиций традиционные схемы синтеза и переработки полимеров далеки от совершенства, т.к. производственный цикл от мономера до готового изделия включает большое число стадий [1,2].

Известно также, что существующие методы переработки не позволяют полностью реализовать в изделиях свойства, заложенные в самой природе полимера. Решение указанных задач стимулировало развитие принципов химического формования изделий из полимеризационноспособных олигомеров (ПСО) [3]. Основой этого направления является сочетание в одном технологическом процессе превращения жидких, либо легкоплавких веществ в высокополимеры и оформление изделия заданных габаритов, форм и физико-механических свойств.

В ряду полимеризационноспособных олигомеров важное значение приобрели так называемые «жидкие каучуки» – олигодиены, имеющие на обоих концах

цепи функциональные группы типа ОН, СООН и др.

Дальнейший прогресс в развитии химического формования «жидких каучуков» связан с решением, в основном двух важных задач – снижением их стоимости и созданием методов получения олигодиенов с заданной структурой цепи, высоким содержанием бифункциональных молекул, узким молекулярно-массовым распределением и технологичностью переработки.

Целью работы является разработка нами прямого одностадийного способа синтеза бифункциональных олигомеров по непрерывной безотходной технологии с использованием гранул лития в полярной среде, отличающийся высокой удельной производительностью реактора при нормальных температуре и давлении и возможностью направленно регулировать молекулярную массу (ММ) и молекулярно-массовое распределение (ММР) [4]. Процесс осуществлялся в реакторе типа «идеального вытеснения» с насадкой из гранул лития, в проточной системе в среде тетрагидрофурана (ТГФ), относительно высокое соотношение металл:мономер(»1) и малое время контакта (менее 60 мин.) [5].

Основные экспериментальные данные, представленные в таблице 1 и на

рис.1, имеют принципиальное значение для понимания стадийного механизма протекания гетерогенного процесса на поверхности металла и гомогенного процесса в растворе. Кратко они сводятся к следующему:

– «запределивание» конверсии лития в среде ТГФ не связано с необратимым блокированием поверхности продуктами реакции;

– реакции на поверхности завершаются образованием тетрамерных (или димерных) дилитиевых соединений, растворимых в ТГФ и переходящих в жидкую фазу;

– рост цепи с образованием бифункциональных олигомеров протекает в жидкой фазе по механизму «живой» полимеризации;

– лимитирующей стадией является десорбция продуктов реакции с поверхности в раствор.

Таблица 1. Кинетические показатели взаимодействия металлического лития с изопреном в среде ТГФ в проточном реакторе при загрузке металла $C_o = 38.8$ моль/л, $S_o = 1.34$ м²/г, гранулы 2·2·3мм.

t, °C	m_o , моль/л	C_o/m_o	V_o , л/л.час	τ , мин	η , %	C_{Li} моль/л	F, %	M_{Li}	M_η	f_n	Q, г/л-ча	Q, г/л-час
Зависимость выходных показателей от объемной скорости подачи раствора												
20	0.53	67.6	8.31	4.87	0.029	0.010	4.0	278	273	1.96	0.58	12.0
22	0.53	84.4	6.26	6.0	0.030	0.013	8.9	480	500	2.08	0.57	20.1
20	0.61	63.6	2.90	13.3	0.040	0.016	42.0	2250	2200	1.96	0.32	50.6
21	0.67	57.9	1.60	22.2	0.043	0.017	68.4	3700	3450	1.86	0.19	49.9
22	0.50	77.6	0.67	60.0	0.036	0.014	73.5	3575	-	-	0.07	16.8
20	0.67	57.9	0.50	75.6	0.047	0.018	89.8	4500	4400	1.96	0.06	20.5
Зависимость выходных показателей от концентрации мономера в растворе												
21	0.48	75.0	2.80	14.4	0.032	0.012	22.0	1260	1400	2.2	0.23	20.1
20	0.61	63.6	2.90	13.3	0.040	0.016	42.0	2250	2200	1.96	0.32	50.6
21	0.83	43.2	3.65	11.2	0.049	0.018	56.0	3600	3400	1.88	0.46	115.5
22	1.00	35.8	3.90	10.4	0.051	0.018	58.5	4400	4300	1.96	0.49	155.4
20	1.82	21.3	7.97	4.5	0.055	0.021	51.0	5900	6000	2.03	1.16	503.9
Зависимость выходных показателей от температуры реакции												
0	0.60	64.6	3.73	10.5	0.042	0.016	35.3	1800	1700	1.88	0.41	53.8
20	0.61	63.6	3.62	11.1	0.044	0.017	48.9	2400	2500	2.08	0.43	73.6
30	0.61	63.6	3.54	11.4	0.060	0.023	97.0	3600	3600	2.0	0.57	144.0

Принятые обозначения:

m_o , C_o – концентрация мономера и начальная загрузка лития на литр раствора в зоне реакции,

S_o – общая поверхность загруженных гранул лития,

τ , v_o – время контакта и объёмная скорость потока в расчёте на литр насадки,

η , F – конверсия лития и общая конверсия мономера,

C_{Li} - концентрация связанного лития в отходящем потоке,
 M_{Li} , M_{η} – ММ олигомера по связанному Li и по вязкости,
 q , Q - удельная производительность реактора по связанному литию и по олигомеру,
 f_n - средняя функциональность олигомера по Li.

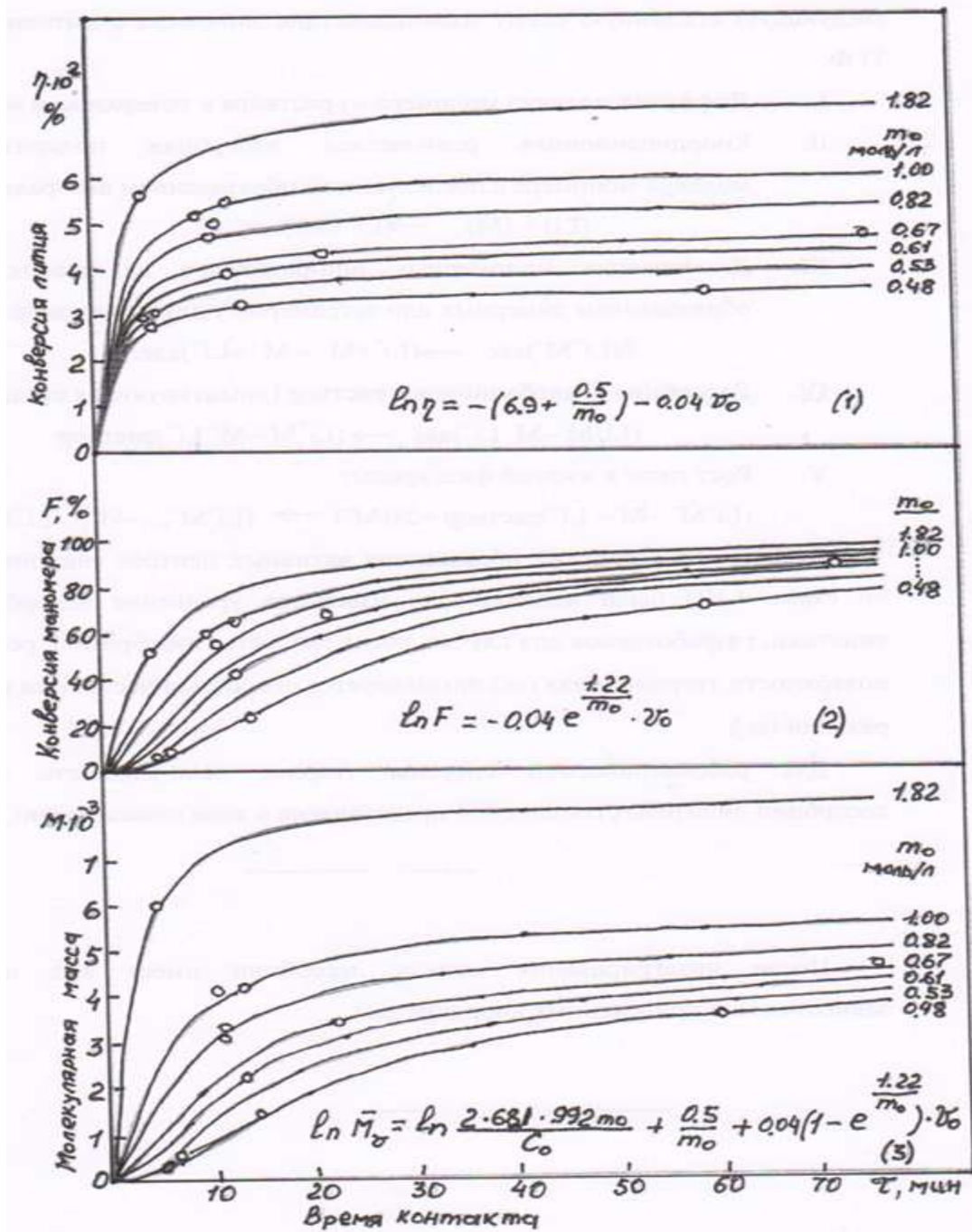


Рис.1. Конверсия лития, изопрена и олигомера в зависимости от времени контакта в проточном реакторе при $t = 20^\circ\text{C}$ и $C_0 = 38.8$ моль/л. Сопоставление расчетных кривых и экспериментальных данных.

С учетом этих и известных в литературе данных можно представить следующую стадийную схему взаимодействия мономера с литием в среде ТГФ:

- I. Диффузия молекул мономера из раствора к поверхности металла;
- II. Координационная равновесная адсорбция поляризованных молекул мономера с последующим образованием ион-радикалов:
 $(Li) + (M) \longrightarrow (Li^+M^-)_{адс}$
- III. Димеризация мономерных ион-радикалов на поверхности с образованием димерных или тетрамерных дикарбанионов:
 $2(Li^+M^-)_{адс} \longrightarrow (Li^+M^-M^-Li^+)_{адс}$
- IV. Десорбция дикарбанионов в раствор (лимитирующая стадия):
 $(Li^+M^-M^-Li^+)_{адс} \longrightarrow (Li^+M^-M^-Li^+)_{раствор}$
- V. Рост цепи в жидкой фазе среды:
 $(Li^+M^-M^-Li^+)_{раствор} + 2x(M^-) \longrightarrow (Li^+M^-_{x+1}M^-_{x+1}Li^+)_{раствор}$

Для описания реакции образования активных центров (инициирование по схеме I-III) было использовано известное уравнение адсорбционной кинетики, разработанное для случая, когда скорость газообразной реакции на поверхности

твердого тела (ω_i) лимитируется скоростью десорбции продукта реакции (ω_q).

Для рассматриваемой системы твердое тело-жидкость скорость десорбции дилитиевых соединений представлена в виде зависимости:

$$\omega_i = \omega_g = k_g Q_{дл} = \frac{Cod\eta}{Sod\tau} = \frac{k \cdot m_i}{1 + k^1 m_i} \quad (1)$$

После интегрирования модель десорбции имеет вид линейной зависимости в приведенных координатах:

$$\frac{\ln(1 - F_i)}{m_o F_i} = k^1 - k \frac{\tau}{m_o F_i} \quad (2)$$

Где F_i —доля мономера, расходуемого на инициирование;

m_i —текущая концентрация мономера в растворе в отсутствии роста цепи, моль/л;

k_g —константа десорбции дикарбанионов, моль/м²·мин;

K — константа адсорбционно-химического равновесия;

$a_{дл}$ —адсорбционный коэффициент дикарбанионов;

k — k' —сводные константы;

$k = k_g a_{дл} \cdot K = 0.008$, $k' = a_{дл} \cdot K = 0.255$ откуда $k_g = 0.0318$ моль/м²·мин.

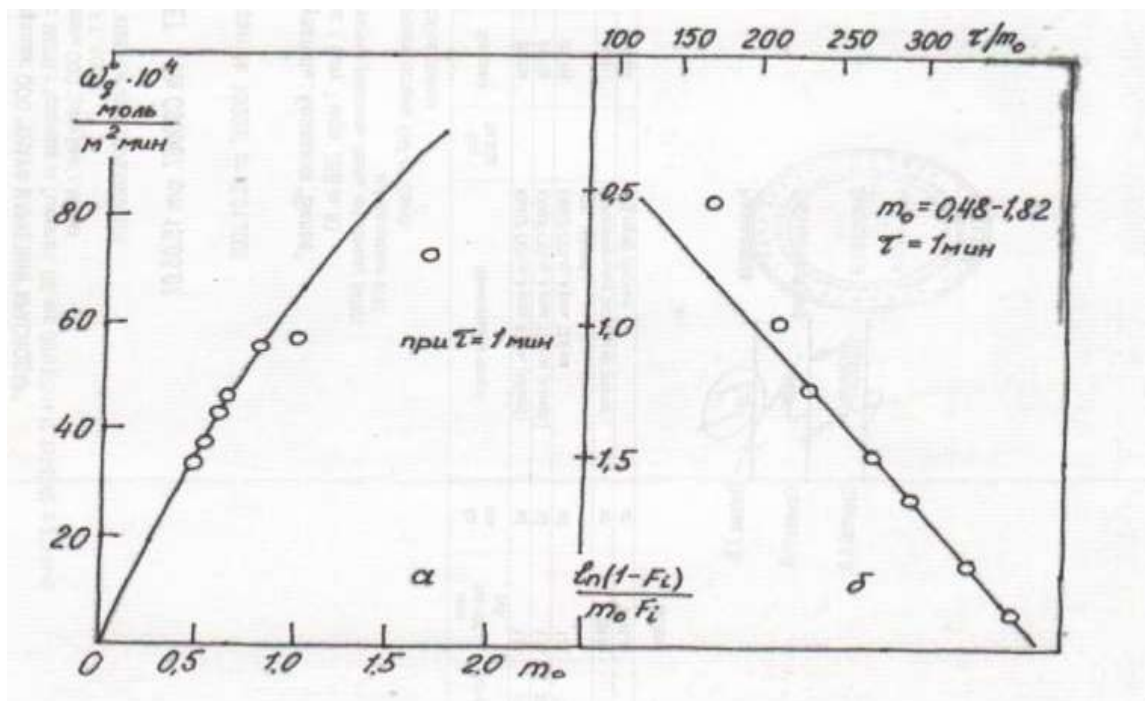


Рис.2 Кинетика десорбции дилитиевых соединений (активных центров) в отсутствие реакции роста;

а – в координатах дифференциальной модели (1)

б - в координатах интегральной модели (2)

На рис.2 представлена кинетика десорбции (иницирование активных центров) в координатах дифференциальной и интегральной моделей, рассчитанных для начальных условий (m_0 и $\tau=1$ мин.). Полученные результаты показали хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными данными в отсутствие расхода мономера на реакцию роста цепи (отклонение $\pm 2\%$). Установлено, что порядок реакции инициирования по мономеру ниже единицы. Степень заполнения поверхности продуктом реакции достигает 32% при $m_0=1.82$ моль/л.

Порядок по мономеру для реакции роста равен 2. Этот результат хорошо согласуется с бимолекулярной реакцией дилитиевого инициатора, способного встраивать в цепь одновременно 2 молекулы мономера [6]. Порядок по

инициатору равен 2 лишь при концентрациях ниже 0.006 моль/л. При более высоких значениях C_{Li} порядок падает от 2 до 0.45 и ниже. Этот результат согласуется с известными представлениями о влиянии ассоциации литийорганических инициаторов на кинетику реакции роста.

Таким образом, установлены механизмы и кинетические закономерности олигомеризации изопрена в среде ТГФ с оценкой показателей реакции инициирования и роста цепи. Показано, что скорость инициирования лимитируется десорбцией первичных дилитиевых соединений с поверхности в раствор, рост цепи происходит по механизму «живой» полимеризации в жидкой фазе, совместное протекание реакций инициирования и роста цепи приводит к предельным значениям конверсии лития, зависящих от начальной концентрации мономера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mejkovskiy S.A. Oligomeri i budushee polimernoy texnologii. // Nauka i jizn. 1974. №4. s.118-124.
2. Berlin A.A. Osnovnie napravleniya razvitiya i nekotorie problemi khimii polireakcionnosposobnikh oliqomerov i polimerov na ix osnove. // Dokladi I-oy Vsesoyuznoy konferensii po khimii i fiziko-khimii polimerizatsionnikh oliqomerov. Chernooqolovka. 1977. s.8-58.
3. Sinteticheskiy kauchuk. // Pod red. İ.V.Qarmonova. – L.: Khimiya. Lenigrad. ot.del.1976. -752s.
4. A. s. SSSR. №594125. Kulieva V.Q., Nesis G.G., Mamedova A.D., Badalova O.T. Sposob polucheniya bifunksionalnikh oliqodienov s kontsevim atomami shelohnogo metalla. //Opubl. B.İ. №7. 1978 q.
5. Badalova O.T., Kulieva V.Q. İssledovanie kinetiki vzaimodeystviya metallichesкого litiya s izoprenom v protochnoy sisteme. Deponirov. v VINITI. №2535-83. Dep.11.05.83 q.
6. Badalova O.T., Zeynalov N.A., Baqbanlı S.İ. i dr. Sintez bifunksionalnix uqlevodorodnikh oliqomerov pryamim vzaimodeystviem monomera so shelohnim metallom v polyarnoy srede. Materiali nauchnoy konferensii posvyashennoy 105 l. ak. M.F. Nagieva I.Baku-2013.

İZOPROPENİN POLYAR MÜHİTDƏ METALLİK LİTIUMLA QARŞILIQLI TƏSİRİNİN KİNETİKASININ TƏDQIQI

O.T.Bədəlova, H.A.Zeynalov, J.H.Qulubəyova

Tetrahidrofuran mühitində izoprenin metallik litiumun iştirakı ilə oliqomerləşmə reaksiyasının kinetikasi və mexanizmi öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, həyacanlanma sürəti birli dilitiüm birləşmələrinin katalizatorun səthindən məhlula desorbsiyası ilə ləngiyir, zəncirin uzanması maye fazada “canlı” polimerləşmə mexanizmi üzrə baş verir.

Açar sözlər: “canlı” polimerləşmə, izopren, metallik litium, kinetika, mexanizm.

STUDY OF KINETICS OF INTERACTION OF LITHIUM METAL WITH AN ISOPRENE IN DIPOLAR MEDIUM

O.T.Badalova, N.A.Zeynalov, L.N.Kulibekova

A method of obtaining of oligoisoprene with lithium metal in the medium of tetrahydrofuran has been developed. Mechanism and kinetics of reaction of isoprene oligomerization in dipolar medium with the estimation of indicators of initiation reaction and chain growth studied. It said that the rate of initiation is limited by desorption of primary dilithium compounds from the catalyst surface into solution, and the chain growth proceeds according to "living" polymerization mechanism in the liquid phase.

Keywords: "living" polymerization, isoprene, lithium metal, kinetics, mechanism.

Поступила в редакцию 21.12.2013.