УДК 66.095.26.542.91:547.27

НЕПРЕРЫВНЫЙ ОДНОСТАДИЙНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ПРЯМЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЛИТИЯ С УГЛЕВОДОРОДНЫМИ МОНОМЕРАМИ

О.Т.Бадалова, С.И.Багбанлы, З.С.Эфендиева, Н.Ф.Шарифзаде, Н.А.Зейналов

Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 29; e-mail: sharif-zade@yandex.ru

Разработан способ получения бифункциональных олигодиенов (изопрена) с металлическим литием в тетрагидрофуране, изучена кинетика реакции. В выбранных режимных параметрах (температура реакции 20-25^0 С, концентрация мономера 0.5-1.8 моль/л), конверсия лития составляет 0.03-0.06%, молекулярная масса олигомера - 273-6000.

Ключевые слова: *анионная полимеризация, бифункциональные олигомеры, металлический литий, синтез.*

Последние годы характеризуются нарастающим вниманием исследователей к разработке методов синтеза полимеризационноспособных олигомеров с целью переработки их в готовые полимерные изделия методами химического формования.

Этот короткий путь экономически более эффективен в сравнении с традиционной полимеризацией мономеров.

В ряду полимеризационноспособных олигомеров важное значение приобрели т.н. “жидкие каучуки”- олигодиены, имеющие на обоих концах цепи функциональные группы типа ОН-, СООН- и др. [1].

Дальнейший процесс 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 [2]. Существующие методы синтеза олигодиенов радикальной и анионной олигомеризацией [3,4] характеризуются общим недостатком: высокая стоимость используемых бифункциональных катализаторов, сравнительно малая скорость процесса, многостадийность, обуславливающая сложность реализации непрерывной технологии. В связи с изложенным, нами разработан непрерывный одностадийный метод синтеза реакционноспособных бифункциональных олигомеров прямым взаимодействием металлического лития с сопряженными диенами, стиролом, α-метилстиролом и методологические приёмы управления качеством олигомера - молекулярной массой (ММ), молекулярно-массовым распределением (ММР), функциональностью, микроструктурой.

Из литературных данных известно, что основной трудностью синтеза бифункциональных олигодиенов является плохая растворимость дилитиевых соединений в углеводородных средах и в связи с этим низкая скорость процесса и образование высокомолекулярных полимеров.

В углеводородных средах олигомеризация диенов протекает с образованием цис-1,4 звеньев. Для очистки поверхности лития по ходу реакции применяют специальные механические устройства, что осложняет технологию процесса [5].

В полярных средах типа простых эфиров, либо их добавок, олигомеризация сопровождается образованием преимущественно винильных звеньев. Растворимость дилитиевых продуктов в таких средах повышается, что существенно ускоряет скорость процесса. Однако использование металлического лития в виде порошка, суспензий или дисперсий приводило к значительной потере щелочного металла и усложняло технологию процесса. Нами

показано [6-8], что в полярной среде типа ТГФ (тетрагидрофурана) взаимодействие диенов с гранулами лития протекает с эффективностью, позволяющей отказаться от традиционной технологии. В табл. 1 сравниваются результаты олигомеризации диенов в периодической и проточной системах. Процесс осуществляется в реакторе типа “идеального” вытеснения с насадкой из гранул лития путем непрерывного пропускания мономера в растворе ТГФ при 10-30^0 С. В этих условиях сольватирующая способность полярной среды обеспечивает необходимую скорость растворения продуктов, образовавшихся на поверхности. Линейная скорость потока порядка 10-150 см/час позволяет без применения механических смесителей непрерывно обновлять поверхность металла, что обеспечивает возможность синтеза олигодиенов с заданной ММ без образования высокомолекулярных продуктов.

Кинетические измерения проводились в реакторе с диаметром d=5.5 мм, длиной насадки лития 138 мм с размером гранул 2·2·3 мм. Кинетика процесса изучена на примере взаимодействия лития с изопреном при температуре реакции 0÷40^{0}С, концентрации лития 38.5±5 моль/л, концентрации мономера 0.5÷1.8 моль/л, скорости потока 0.5÷8 л/час, что отвечает времени контакта с насадкой соответственно 75÷5 мин.

Табл. 1. Сравнение результатов олигомеризации диенов в режиме “идеального” вытеснения на гранулированном литии в среде ТГФ и в реакторе смешения периодического действия.

t ^oC	C_o моль/л	m_o моль/л	C_o/m_o	V_o л/л.час	τ мин	η %	C_{Li} моль/л	F$^{x)}$ %	M_η	q г/л-час	Q г/л-час
Олигомеризация бутадиена в реакторе с мешалкой на тонком порошке лития в режиме подпитки мономеров											
-40	0.34	0.33	1.03	-	60	35.0	0.119	14.5	200	0.82	2.6
		0.67	0.51	-	120	43.8	0.149	33.0	320	0.52	6.0
		1.00	0.34	-	180	48.3	0.167	61.0	540	0.38	11.0
		1.33	0.26	-	240	50.0	0.170	82.0	700	0.30	14.8
		1.67	0.20	-	300	51.5	0.175	95.2	1000	0.24	17.2
		2.00	0.17	-	360	54.0	0.183	100.0	1200	0.21	18.0
Олигомеризация изопрена в реакторе с мешалкой на гранулах лития (S_o=0.054 м^2/л)											
20	2.0	0.5	4.0	-	13	1.10	0.0200	49.9	1700	0.64	78.4
				-	31	1.30	0.0260	85.5	2250	0.35	56.4
				-	60	1.45	0.0290	100.0	2350	0.20	34.1
Олигомеризация изопрена в проточном реакторе на гранулах лития (S_o=2.09 м^2/л)											
20	80.9	0.59	137.1	2.98	9.9	0.050	0.0400	89.9	1770	0.83	106.6
20	80.9	0.59	137.1	4.28	6.9	0.041	0.0330	60.0	1450	0.97	108.2
20	80.9	1.83	44.2	2.39	12.3	0.054	0.0440	100.0	5700	0.73	300
20	80.9	1.82	44.2	7.97	3.7	0.051	0.0410	83.2	5000	2.27	826

$^{x)}$ % от m_o=2 моль/л ко времени τ

В таблице 2 приведены показатели олигомеризации изопрена в проточном реакторе, характеризующие конверсию лития, конверсию мономера и ММ олигомера при различных параметрах режима.

Табл. 2. 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 м^2/л, гранулы 2·2·3 мм.

t ^oC	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_σ- 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 литию.

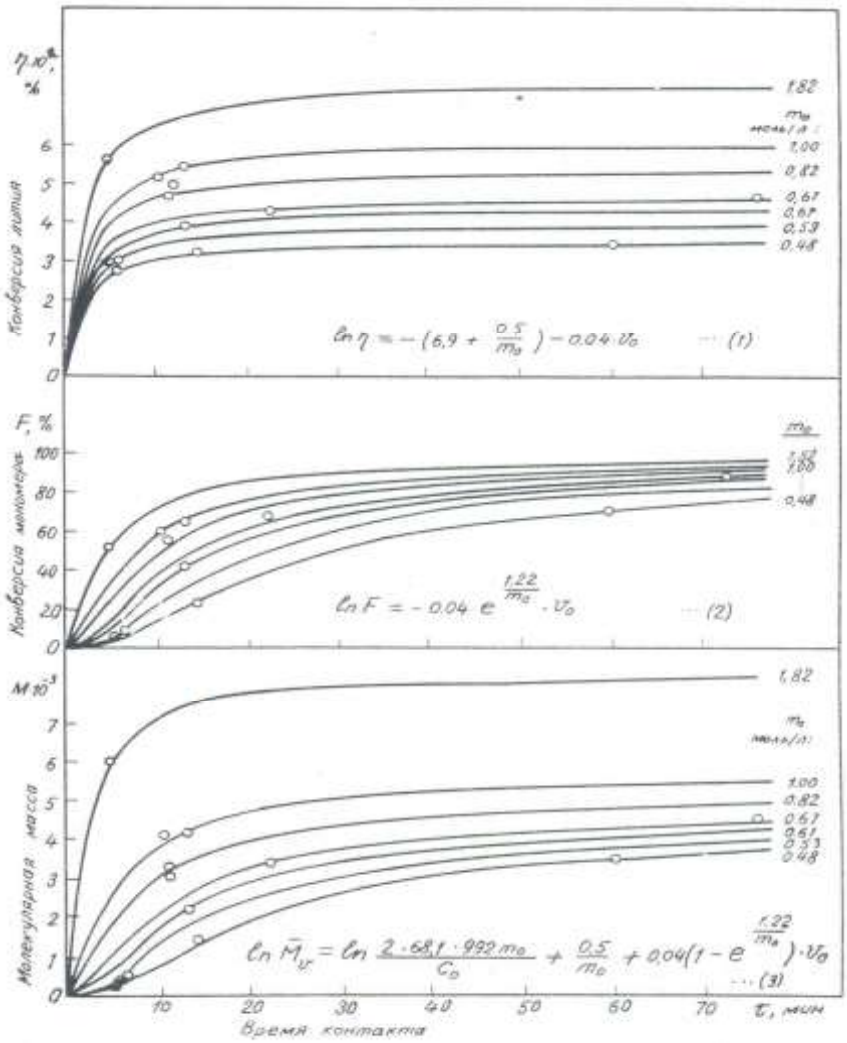
Данные, приведенные в таблице 2, показывают, что при выбранных режимных параметрах проточная система позволяет синтезировать олигоизопрены с ММ от 273 до 600. Это является свидетельством хорошей растворимости образующегося тетрамера в ТГФ и перехода его с поверхности в раствор для продолжения роста цепи. Режим “идеального” вытеснения позволил регулировать молекулярную массу без применения специальных регуляторов ММ, лишь путём изменения параметров режима. Увеличение ММ по мере повышения времени контакта свидетельствует о протекании процесса по механизму “живых” цепей. Отмечается хорошая корреляция между ММ олигомера по вязкости и по концевым атомам лития.

На рис.1 приведены кинетические кривые, характеризующие реакцию инициирования на поверхности, общий расход мономеров и ММ олигомера.

Из этих данных видно, что существенное влияние на рост цепи оказывает увеличение концентрации мономера: растёт ММ олигомера, конверсия мономера растет от 5 % до 100 %. Однако конверсия лития при этом не увеличивается, а изменяется в узком пределе от 0.03% до 0.05 %, что может свидетельствовать о том, что общая скорость процесса лимитируется десорбцией тетрамера с поверхности.

“Запределивание”, которое можно видеть на кривых конверсии лития (рис 1), не связано с блокированием поверхности, так как процесс длительное время не прекращается и протекает со стационарной производительностью. Это связано с тем, что в средних и конечных сечениях реактора взаимодействие лития с мономером резко замедляется из-за опережающего расхода мономера на рост цепи.

Аналогичные закономерности наблюдаются и для олигомеризации стирола. В случае α–метилстирола олигомеризация сопровождается образованием лишь тетрамеров.



Конверсия лития, изопрена и олигомера в зависимости от времени контакта в проточном реакторе при t= 20^0C и C_0= 38.8 моль/л. Сопоставление расчетных кривых и экспериментальных данных.

По относительной реакционной способности изученные мономеры располагаются в следующие ряды:

в реакции инициирования:

α –МС > диены > стирол

в реакции роста цепи:

стирол > диены > α -МС.

Таким образом, выявлено влияние параметров режима реакции, природы среды и полярных модификаторов на взаимодействие металлического лития с сопряженными диенами, стиролом и α-метилстиролом с целью синтеза бифункциональных реакционноспособных олигомеров и установлены кинетические закономерности реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1.Синтетический каучук. /Под ред. К.Б.Гармонова.Л. : Химия, Ленинградское отд., 1976-752с.
2. Межиковский С.М. Олигомеры и будущее полимерной технологии. //Наука и жизнь. 1974. № 4. С.118-124.
3.Тинякова Е.И., Яковлев В.А. Некоторые новые аспекты стереоспецифической полимеризации бутадиена и изопрена на координационных катализаторах. // Высокомолекулярные соединения. 2003. 45Б. №8. С.1363-1368.
4.Электронно-возбужденные реакционные комплексы в анионной сополимеризации неполярных мономеров. К.К.Калниньш, А.Ф.Подольский. Институт высокомолекулярных соединений РАН Санкт-Петербург. 2010г.
5 Драч В.А. и др. Математическое описание процесса синтеза каучука общего назначения. Материалы VI Всесоюзной конференции. “Химреактор 6”. 1977 г. т. I. С.118-177.
6. Авт.свид. СССР № 594125. Кулиева В.Г., Бадалова О.Т. и др. // Б.И. 1978. № 7.
7. Бадалова О.Т., Аракелова Н.М. Кинетика взаимодействия лития с изопреном в проточной среде и математическая модель процесса. Матер. Всесоюзн. конференции по анионной полимеризации. МЦНИГЭ. Нефтехим. 1984.С. 106-109.
8. Бадалова О.Т. и др. Синтез бифункциональных олигодиенов заданной молекулярной массы и молекулярно-массового распределения. “Monomerlər və Polimerlər Kimyasının müasir promlemləri” II Respublika Elmi kofransın materialları. Sumqayt 31 oktyabr 2012-ci il.

METALLİK LİTİUMLA KARBOHİDROQEN MONOMERLƏRİNİN BİRBAŞA TƏSİRİ NƏTİCƏSİNDƏ REAKSİYA QABİLİYYƏTLİ BİFUNKSİONAL OLİQOMERLƏRİN FASİLƏSİZ BİRMƏRHƏLƏLİ SİNTEZİ

O.T.Bədalova, S.I.Bagbanlı, Z.S.Əfəndiyeva, N.F.Shərifzadə, N.A.Zeynalov

Məqalədə metallik litium ilə izoprenin tetrahidrofuranda kimyəvi reaksiyasının kinetikası öyrənilmişdir və litiumun çevrilməsi (0.03-0.06%), reaksiyanın temperaturu 20-25^{0}C, monomerin qatılığı 0.5-0.8 mol/l, molekulyar kütləsi 273-6000 verilmişdir.
Acar sözlər: *anion polimerləşmə, bifunksional oliqomerlər, metallik litium, sintez*

CONTINUOUS SINGLE-STAGE METHOD OF SYNTHESIS OF REACTIONALLY CAPABLE BIFUNCTIONAL OLIGOMERS THROUGH DIRECT INTERACTION OF METALLIC LITHIUM WITH HYDROCARBON MONOMERS

O.T.Badalova, S.I.Bagbanly, Z.S.Efendiyeva, N.F.Sharifzade, N.A.Zeynalov

The method of obtaining bifunctional oligodyens(isoprene) has been worked out with metallic lithium in a tetrahydrofuran,and kinetics of reaction studied.Cconcentration of monomer is 0,05-1,8 mol/l, conversion of lithium is (0,01-0,06%),and molecular mass of oligomer is 273-6000 at specific regime parameters (temperature of reaction is 20-250^0 C).
Keywords:*anion polymerization, bifunctional oligomers, metallic lithium, synthesis.*

Поступила в редакцию 21.01.2013.