

РАЗВИТИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ИНХП В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ-СТАБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Ф.А. Насиров, А.Г. Азизов, Н.Ф. Джанибеков

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева НАН Азербайджана г. Баку

Изложены основы нового научного направления в металлокомплексном катализе процесса полимеризации диенов, развитого академиком В.С.Алиевым в ИНХП. Под его руководством были разработаны ранее неизвестные высокоэффективные бифункциональные катализаторы-стабилизаторы для полимеризации бутадиена и одновременно стабилизации полученного полибутадиена против термо- и фото- окислительного старения при хранении и эксплуатации

Металлокомплексный и металлоорганический катализ - выдающееся достижение металлоорганической химии. Благодаря катализу комплексами переходных металлов удается не только ускорить медленно идущие реакции, но и осуществить такие превращения, которые в рамках классической органической химии и нефтехимии были бы невозможны. Гомогенные реакции, катализируемые комплексами металлов, характеризуются тем, что взятый в сотой или даже тысячной доле от количества исходного соединения, металлокомплексный катализатор способен осуществить его полное превращение в продукт почти без образования побочных продуктов с селективностью, близкой к 100%. Это делает процессы экономически выгодными, экологически благоприятными и дает возможность создавать безотходные технологии [1].

Эта перспективная область химической науки получила широкий импульс благодаря интенсивному развитию химии комплексных соединений переходных металлов и высокой эффективности этих систем в осуществлении каталитических реакций в мягких условиях. Гомогенные металлокомплексные катализаторы по сравнению с гетерогенными катализаторами имеют такие преимущества, как высокая эффективность и селективность действия, возможность целенаправленного регулирования их активности и селективности путем изменения лигандного окружения центрального атома переходного металла.

Эти и другие преимущества металлокомплексного катализа не могли не привлечь внимание и научную интуицию академика В.С.Алиева.

Именно под руководством академика В.С.Алиева пионерские работы в области металлокомплексного и металлоорганического катализа в ИНХП НАН Азербайджана были начаты с 60-х годов прошлого века с попытки разработки технологии производства изотактического полипропилена в опытном масштабе в среде мономера в присутствии титаносодержащего металлоорганического катализатора [1].

С начала 70-х годов прошлого века им были созданы специальные лаборатории и группы, занимающиеся проблемами металлоорганического и металлокомплексного катализа, которыми руководили А.А.Меджидов, В.М.Ахмедов, А.Г.Азизов, Н.Ф.Джанибеков, Н.З.Мурадов, Э.Г.Исмаилов, и в дальнейшем Ф.А.Насиров [1].

Существенные успехи в этой области были достигнуты в конце 70-х годов разработкой методов синтеза новых никель- и кобальтсодержащих дитиофосфатов с различным лигандным окружением, содержащим различные функциональные группы.

Проводимые Н.Ф.Джанибековым с сотр. эти работы были направлены на создание металлосодержащих стабилизаторов для термопластических полимеров [2].

Работами этих и других исследователей было установлено [2, 3], что комплексы металлов, имеющие в своем составе O-, S-, N-, P-содержащие лиганды, способны ингибировать процессы термо- и фотоокислительного старения по различным механизмам (тушение синглетного кислорода, мягкое разложение гидропероксидов, улавливание образующихся радикалов) и могут быть использованы в качестве эффективных антиокислительных присадок к маслам и топливам, стабилизаторов к различным полимерным материалам.

Необходимо отметить, что в то время исследователи, занимающиеся проблемами разработки металлокомплексных катализаторов для олигомеризации и полимеризации олефинов и диенов, считали, что O-, S-, N-, P-содержащие лиганды в составе каталитических систем приводят к ухудшению активности и стереоспецифичности их каталитического действия.

Под руководством академика В.С.Алиева впервые исследователям ИНХП НАН Азербайджана (А.Г.Азизов, Ф.А.Насиров, Г.А.Мамедалиев и др.) в конце 70-х годов прошлого века удалось опровергнуть это мнение.

Ими доказано, что O,O-диалкил (арил) дитиофосфаты, N,N-дитиокарбаматы и ксантогенаты никеля и кобальта в сочетании с алкилалюминийгалогенидами в присутствии и без различных модифицирующих добавок проявляют очень высокую каталитическую активность в реакциях (со)димеризации, (со)олигомеризации и полимеризации олефиновых и диеновых углеводородов.

Этими работами в ИНХП под руководством академика В.С.Алиева, фактически впервые в мировой практике, были начаты систематические исследования по использованию органических дитиопроизводных переходных металлов в качестве компонентов высокоактивных каталитических систем для различных реакций [1,4,5].

Известно, что среди разработанных многочисленных каталитических систем, обеспечивающих получение стереорегулярного 1,4-цис-полибутадиена, только Ti-, Co- и Ni-содержащие системы нашли применение в промышленном производстве.

Этим катализаторам присущи определенные недостатки, среди которых, наряду с низкой активностью, наиболее существенным является также ухудшение качества целевого продукта вследствие инициирования процессов термо- и фотоокислительного старения в полимере остатками катализатора. Для устранения этого требуется тщательная водная отмывка полибутадиена от остатков металлокомплексного катализатора и его стабилизация с использованием специальных антиоксидантов.

Как известно, стадии водной отмывки и дегазации полимера осложняют технологическую схему производства, приводят к большому энергетическим и трудовым затратам, образуется значительное количество сточных вод, содержащих ионы вредных металлов и, что, самое главное, ухудшается экологическая атмосфера вокруг производства.

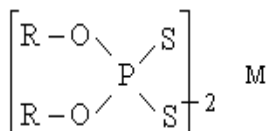
Поэтому, актуальное научное и практическое значение приобретает проблема разработки принципиально новых каталитических систем, способных стать основой экологически более благоприятных технологических схем производства бутадиеновых каучуков.

Учитывая каталитическую активность в различных химических реакциях, а также стабилизирующую эффективность в процессах фото- и термоокислительного старения олефинов, академиком В.С.Алиевым была поставлена задача применить органические дитиопроизводные никеля и кобальта в процессе полимеризации диеновых углеводородов, в частности бутадиена, и в результате решения которой, впервые в мировой практике были разработаны бифункциональные катализаторы-стабилизаторы для процессов получения полибутадиенов различных типов.

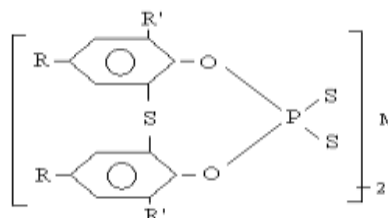
С этой целью были выбраны следующие соединения и активаторы:

Органические дитиопроизводные никеля и кобальта

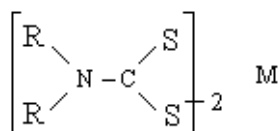
Дитиофосфаты



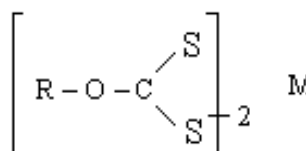
Тио-бис-дитиофосфаты



Дитиокарбаматы



Ксантогенаты



где, M= Ni, Co; R= алкил, арил, алкарил C₁-C₁₂; R'= алкил C₁-C₈.

Алюминийорганические соединения (R_nAlX_m)

Алкилалюминийгалогениды



Триалкилалюминий

где, R= алкил C₁-C₄; n = 1-3; m= 3-n; X= галогены Cl, Br, J.

На основе этих соединений были разработаны следующие каталитические системы и процессы получения полибутадиенов различных типов:

1. Никельсодержащая дитиосистема [6-22]:

Ni-дитиофосфат (или дитиокарбамат, или же ксантогенат) + алкилалюминийгалогенид (диалкилалюминийгалогенид, алкилалюминий-сесквигалогенид или алкилалюмоксан) – катализатор процесса получения низкомолекулярного 1,4-цис полибутадиена с молекулярной массой 1000-10000 и содержанием 1,4-цис-звеньев- 75-85%.

Низкомолекулярный 1,4-цис полибутадиен благодаря высокой морозостойкости и эластичности, наличию хороших диэлектрических свойств и влагостойкости, совместимости с каучуками общего назначения и стандартными наполнителями, а также и другим практически ценным свойствам применяют при изготовлении лакокрасочных и антикоррозионных покрытий, резинотехнических изделий, шин, герметиков, клеев и адгезивов, заливоч-

ных композиций, замазок и шпатлевок, эбонитов, пластмасс, ракетного топлива, а также для пластификации твердых каучуков [7, 23-26].

2. Кобальтдитиофосфатная система [15, 16, 19-22, 27-31]:

Со-дитиофосфат + алкилалюминийгалогенид (диалкилалюминийгалогенид, алкилалюминийсесквигалогенид или алкилалюмоксан)- катализатор процесса получения высокомолекулярного 1,4-цис полибутадиена с молекулярной массой 100000-500000 и содержанием 1,4-цис-звеньев- 90-96%. Высокомолекулярный 1,4-цис полибутадиен находит широкое применение в производстве шин, резинотехнических материалов, ударопрочного полистирола и т.д. [7, 26, 32].

3. Кобальтдитиокарбаматная система [33-43]:

Со-дитиокарбамат + алкилалюминийгалогенид (диалкилалюминий-галогенид или алкилалюминийсесквигалогенид)- катализатор процесса получения высокомолекулярного 1,4-цис + 1,2-полибутадиена с молекулярной массой 100000-350000 и микроструктурой: 1,4-цис- 64-83%, 1,2-звенья- 15-35%.

Высокомолекулярный 1,4-цис + 1,2-полибутадиен также находит широкое применение в производстве шин (как заменитель бутадиен-стирольного каучука), резинотехнических материалов, ударопрочного полистирола и т.д. [7, 44, 45].

4. Кобальтксантогенатная система [46-48]:

Со-ксантогенат + триалкилалюминий-катализатор процесса получения высокомолекулярного высококристаллического синдиотактического 1,2-полибутадиена с содержанием 1,2-звеньев- 90-99%, тактичностью- 90-99.6%, кристаллическостью- 50-90% и температурой плавления 458-493 К.

Синдиотактический 1,2-полибутадиен, как новый термопластик и аналог полипропилена, применяют для производства полимерно-пленочных материалов, различной упаковочной тары, волокон для усиления 1,4-цис-полибутадиена, микрокапсул для медицинских целей, керамики, полупроницаемых мембран, адгезивов, синтетической кожи, маслястоющих труб, покрытий для полупроводниковых устройств, нетканых материалов и т.д. [49]

Пленки из синдиотактического 1,2-полибутадиена теряют прочность под воздействием ультрафиолетовых лучей и разрушаются при небольшом усилии, что является большим преимуществом этого полимера при решении проблем утилизации.

Проведенные исследования показали, что разработанные под руководством академика В.С.Алиева каталитические дитиосистемы являются высокоактивными и стереоселективными катализаторами процесса полимеризации бутадиена.

Варьированием условий полимеризации, т.е., изменяя природу, концентрацию и соотношение компонентов каталитической системы, а также температуру, можно регулировать активность и стереоселективность никель- и кобальтсодержащих каталитических систем в широких пределах (табл. 1-3) [6-22, 25-31, 33-43, 46-48, 49].

Таблица 1. Сравнение эффективности различных никель- и кобальтсодержащих каталитических систем $MeX_2 + ДЭАХ$ в процессе полимеризации бутадиена. Условия полимеризации: $[Me] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[M] = 3$ моль/л, $A1:Me = 100:1$, $T = 298$ К, растворитель - толуол

№ № п/п	Соединение никеля или кобальта (MeX_2)	Время, мин.	Выход, % мас.	Характер. вязк. $[\eta]_{298}$, дл/г	Молекулярная масса, $M \cdot 10^{-3}$		Микроструктура, %			Выход полимера на 1 г переходного металла за ч., кг
					Mv	Mn	1,4- цис	1,4- транс	1,2-	
1	ДЭДФ - Ni	5	78	008	2.5	1.4	82	16	2	27
2	ДФДФ - Ni	10	80	0.1	3.1	1.7	80	17	3	14
3	ТДФ - Ni	20	60	0.13	4.1	2.3	84	14	2	5
4	ДЭДФ - Ni	15	80	0.06	1.6	0.9	78	20	2	10
5	ДИДФ - Co	10	74	1.32	100	55	88	9	3	12
6	КТФ - Co	30	98	1.62	138	76	80	18	2	7
7	ТДФ - Co	10	66	1.6	140	109	90	7	3	109
8	ДФДФ - Co	30	44	2.5		250	93	5	2	24
9	ТФ - Co	30	73	1.0		50	87	1	6	40
10	ТБОФ - Co	30	82	1.7		125	88	8	4	45
11	К-ТФ - Co	30	17	1.1		61	89	3	8	9
12	4-м,6-ТФ - Co Co	15	54	1.5		100	92	5	3	59
13	4,6-ТФ - Co	20	51	2.4		236	93	5	2	42
14	X - Co	15	52	2.1		181	91	5	4	57
15	НДФ - Co	30	83	3.7		393	98	1	1	46
16	ДЭДФ - Co	20	48	1.95	174	96	58	3	34	44
17	Ni (стеарат) ₂	30	60	0.12	3.6	2	78	20	2	3.5
18	Ni(пальмитат) ₂	60	70	0.37	12.0	6.5	81	17	2	3
19	Ni (ацац.) ₂	60	60	0.2	6.2	3.5	80	17	3	2
20	Ni (нафтенат) ₂	20 ч.	78	0.09	2.8	1.6	72	26	2	0.7
21	Co(нафтенат) ₂	60	65	2.0	.	200	90	6	4	12
22	CoCl ₂ ·Py(3:2)	16 ч.	94	2.67	-	250	95	3	2	0.1

Примечание: опыты 8-15 и 21-22 проведены при $[Co] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Таблица 2. Зависимость выхода, молекулярной массы и микроструктуры полибутадиена от концентрации компонентов реакционной смеси и температуры полимеризационной среды в присутствии каталитической дитиосистемы ДЭДФ-Ni + ДЭАХ. (Без предварительного формирования катализатора)

Конц-я соед. никеля [Ni]·10 ⁴ , моль/л	Конц-я бутадиена, [M] моль/л	Al:Ni	T, К	Время, мин.	Выход, % мас.	Характер, вязкость [η] ₂₉₈ , дл/г	Молекулярная масса, М·10 ³		Микроструктура, %		
							Mv	Mn	1,4-цис	1,4-транс	1,2
0.5	3	100	298	120	47	0.185	5.8	3.2	93	5	2
0.75	3	100	298	120	63	0.175	5.5	3.1	91	6	3
1.0	3	100	298	60	58	0.170	5.3	2.9	89	8	3
2.5	3	100	298	20	73	0.140	4.3	2.4	86	11	3
5.0	3	100	298	10	73	0.085	2.6	1.5	84	12	4
10.0	3	100	298	5	78	0.080	2.5	1.4	82	16	2
1.0	1.5	100	298	60	56	0.130	4.1	2.3	91	7	2
1.0	4.5	100	298	60	56	0.220	6.9	3.8	86	10	4
1.0	7	100	298	60	54	0.240	7.5	4.2	89	7	4
10.0	3	2	298	240	60	0.280	8.8	4.3	92	6	2
10.0	3	2.5	298	120	45	0.250	7.8	4.3	90	7	3
10.0	3	5	298	40	75	0.170	5.3	2.9	82	16	2
10.0	3	10	298	10	78	0.140	4.3	2.4	83	15	2
10.0	3	25	298	10	85	0.1	3.1	1.7	80	18	2
10.0	3	50	298	5	75	0.085	2.6	1.5	81	17	2
2.5	3	100	280	60	55	0.22	6.9	3.8	91	8	1
2.5	3	100	288	60	75	0.21	6.6	3.6	89	8	3
2.5	3	100	308	60	78	0.16	5.0	2.8	87	10	3
2.5	3	100	318	60	71	0.15	4.7	2.6	85	12	3
2.5	3	100	328	60	31	0.14	4.3	2.4	85	12	3

Таким образом, результаты проведенных исследований позволили определить оптимальные условия синтеза:

- низкомолекулярного 1,4-цис полибутадиена (молекулярная масса 1000-10000) на никель-содержащей каталитической дитиосистеме: [Ni]=5·10⁻⁵-5·10⁻⁴ моль/л; [M]=1-6 моль/л; Al:Ni=(10-100):1, T= 288-328 К [6-8, 11, 14];

- высокомолекулярного полибутадиена с высоким (более 90%) содержанием 1,4-цис-звеньев на кобальтдитиофосфатной каталитической системе: [Co]=2.5·10⁻⁵-2.5·10⁻⁴ моль/л, [M]=1-3 моль/л, Al:Co=(10-200):1, T= 288-328 К [27-29];

- высокомолекулярного 1,4-цис полибутадиена с содержанием до 35% 1,2-звеньев на кобальтдитиокарбаматной каталитической системе: [Co]=1·10⁻⁴-2.5·10⁻³ моль/л, [M]=1-3 моль/л, Al:Co=(10-100):1, T= 288-318 К [7, 33, 35, 36].

-высокомолекулярного высококристаллического синдиотактического 1,2-полибутадиена на кобальтксантогенатной каталитической системе: [Co]= 1·10⁻⁴-1·10⁻³ моль/л, [M]=1-3 моль/л, Al:Co= (10-100):1, T= 273-373 К [46-48].

Таблица 3. Зависимость выхода, молекулярной массы и микроструктуры полибутадиена от концентрации компонентов реакционной смеси и температуры полимеризационной среды в присутствии кобальтдитиокарбаматных и кобальтдитиофосфатных каталитических систем

Конц.-я соед. ко- бальта [Co]·10 ⁴ , моль/л	Конц.-я бутади- на [M], моль/л	Al:Ni	Т, К	Время, мин	Выход, % мас.	Характер, вязкость	Молекулярная масса, М·10 ⁻³		Микроструктура,		
						[η] _{эвс} , дл/г	Mv	Mn	1,4-цис	1,4- транс	1,2-
Каталитическая система ДЭДТК - Со + ДЭАХ											
1.0	1.5	100	298	120	28	1.75	247	-	61	5	34
2.3	1.5	100	298	120	56	1.25	161	-	74	6	20
5.0	1.5	100	298	120	74	0.83	96	-	77	7	16
10.0	1.5	100	298	90	93	0.75	85	-	79	7	14
25.0	1.5	100	298	45	99	0.52	53	-	76	14	10
1.0	3.0	100	298	120	33	2.15	321	-	55	8	37
1.0	4.5	100	298	120	29	2.95	478	-	63	5	32
1.0	6.0	100	298	120	27	3.65	627	-	54	7	39
10.0	1.5	10	298	90	7	2.5	388	-	57	9	34
10.0	1.5	17	298	90	30	1.9	274	-	60	9	31
10.0	1.5	25	298	90	30	1.5	203	-	60	9	31
10.0	1.5	50	298	90	57	1.4	186	-	74	9	17
10.0	1.5	250	298	90	78	0.75	85	-	76	10	14
10.0	1.5	500	298	90	93	0.15	11	-	79	9	12
1.0	1.5	100	278	120	15	2.15	321	-	63	0	37
1.0	1.5	100	308	120	26	0.85	99	-	75	9	16
1.0	1.5	100	318	120	24	0.35	32	-	77	9	14
1.0	1.5	100	328	120	26	0.3	26	-	71	7	22
1.0	1.5	100	338	120	20	0.15	11	-	65	9	26
Каталитическая система ДИПДФ - Со + ДЭАХ											
2.5	3.0	100	298	60	88	1.46	120	66	94	4	2
3.0	3.0	100	298	20	75	1.38	110	61	91	6	3
7.3	3.0	100	298	15	80	1.34	106	59	91	7	2
10.0	3.0	100	298	10	74	1.32	100	55	88	9	3
25.0	3.0	100	298	15	85	1.04	75	42	86	10	4
2.5	1.5	100	298	60	85	1.07	78	43	90	7	3
2.5	4.5	100	298	60	78	1.57	132	73	96	2	2
2.5	7.0	100	298	60	82	1.92	170	94	97	2	1
2.5	3.0	10	298	120	15	1.55	130	70	95	3	2
2.5	3.0	50	298	60	70	1.5	125	69	94	5	1
2.5	3.0	200	298	15	85	1.4	120	63	92	6	2
2.5	3.0	100	288	150	58	1.52	140	75	96	3	1
2.5	3.0	100	308	50	96	1.42	125	64	93	5	2
2.5	3.0	100	318	15	89	1.38	105	62	88	8	4

В результате исследований, проведенных В.С.Алиевым и сотрудниками, доказано [51,74], что каталитические системы, основанные на органических дитиопроизводных кобальта или никеля, в сочетании с алюминийорганическими соединениями, в отличие от многих ранее исследованных систем, оставаясь в полимере не инициируют процессы окислительного старения, а наоборот, выполняют роль эффективных ингибиторов окисления полибутадиена.

По активности каталитического действия эти системы значительно (до 20 раз) превосходят существующие катализаторы 1,4-цис полимеризации бутадиена [6-8, 27-29, 33-36, 46-48], а по стабилизирующему эффекту – промышленный антиоксидант – Агидол (НГ-2246) [27, 50].

С целью изучения стабилизирующего действия той или иной каталитической системы были исследованы полибутадиеновые композиции: а) с индивидуальными дитиофосфатами Co^{+2} ; б) с каталитической системой; в) со смесью каталитическая система + Агидол; г) с чистым промышленным стабилизатором Агидол.

Таблица 4. Зависимость выхода, молекулярной массы и микроструктуры полибутадиена от концентрации компонентов реакционной смеси и температуры полимеризационной среды в присутствии кобальтксантогенатной каталитической дитиосистемы i-PrKc + ТЭА

Концентрация соедин. кобальта, $[Co] \cdot 10^4$, моль/л	Концентрация бутадиена, [М], моль/л	Al: Co Al:Co	Температура, К	Время, мин.	Выход полимера, % (мас.)	Характ. вязкость (в тетралине), $[\eta]_{дог}$, дл/г	Кристалличность, %	Синдиотактичность, %	Температура плавления, К	Микроструктура, %		
										1,4-цис 1,4-cis	1,4-транс	1,2-
0.2	3.0	100	313	180	30	3.0	68	94	485	1	-	99
0.5	3.0	100	313	120	65	2.8	72	94	485	1	-	99
1.0	3.0	100	313	90	85	2.5	76	95	483	1	1	98
2.0	3.0	100	313	60	98	2.3	85	94	478	1	1	98
5.0	3.0	100	313	15	99	2.1	90	97	470	2	1	97
10.0	3.0	100	313	5	97	1.7	95	96	460	3	2	95
2.0	1.5	100	313	60	97	2.0	84	95	480	2	1	97
2.0	6.0	100	313	45	90	3.2	87	98	480	1	-	99
2.0	3.0	10	313	180	65	2.9	70	94	481	1	-	99
2.0	3.0	25	313	90	83	2.7	73	94	479	1	-	99
2.0	3.0	50	313	60	91	2.4	78	95	479	1	1	98
2.0	3.0	150	313	45	99	2.0	96	97	476	3	1	96
2.0	3.0	200	313	30	98	1.5	96	96	475	4	2	94
2.0	3.0	100	273	180	26	3.5	98	93	488	1	-	99
2.0	3.0	100	283	120	45	2.8	93	93	485	1	-	98
2.0	3.0	100	298	60	95	2.4	90	94	482	1	1	97
2.0	3.0	100	328	45	98	2.0	81	95	467	4	1	95
2.0	3.0	100	353	45	99	1.5	68	96	453	4	2	94
2.0	3.0	100	373	45	99	1.3	63	95	450	5	1	94

Результаты исследования процесса термоокислительной деструкции ПБД-композиций представлены в табл. 5.

Таблица 5. Сравнение стабилизирующей эффективности различных композиций

№ №	Композиция ПБД	$\tau_{инд.}$, (мин)	$W_{O_2} \cdot 10^5$ г/мин	Максимальное количество поглощенного кислорода, $O_2 \cdot 10^3$ г/г полимера
1.	Исходный	3	20.2	7.3
2.	Агидол	110	1.2	-
3.	X-Co	15	4.42	1.3
4.	НГДФ-Co	10	9.47	3.8
5.	ДЭДТК-Co	10	8.32	3.5
6.	4-м-6ТБФ-Co	8	8.44	3.3
7.	КТФ-Co	6	7.49	2.9
8.	ДИПДФ-Co	4	17.9	5.8
9.	X-Co + ДЭАХ	40	1.04	05
10.	КТФ-Co + ЛЭАХ	30	4.8	2.9
11.	4-м-6-ТБФ-Co + ДЭАХ	25	2.56	2.2
12.	НГДФ-Co + ДЭАХ	22	1.77	1.8
13.	ДЭДТК-Co + ДЭАХ	10	3.5	3.7
14.	ДИПДФ-Co + ДЭАХ	22	16.0	5.7
15.	X-Co + ДЭАХ + Агидол	125	0.58	-
16.	КТФ-Co + ДЭАХ + Агидол	130	0.114	-
17.	НГДФ-Co + ДЭАХ + Агидол	120	0.16	-
18.	4-м-6-ТБФ-Co+ДЭАХ +Агидол	70	3.14	-

Все каталитические системы эффективно стабилизируют полибутадиен, полимерные композиции имеют индукционный период окисления от 22 до 40 мин. в зависимости от природы соединения кобальта и функциональных групп в лигандной части комплекса.

Установлен ряд стабилизирующего действия дитиосистем, который фактически совпадает с рядом их каталитического действия в процессе полимеризации бутадиена. Этот факт, по нашему мнению, однозначно свидетельствует о существенной роли дитиофосфатного лиганда в проявлениях как высокой каталитической, так и высокой стабилизирующей эффективности дитиосистем.

Дальнейшие исследования показали, что ингибирующая способность дитиосистемы при низких температурах ниже 353К, по-видимому, обусловлена, прежде всего, группой



В то же время количество максимально поглощенного кислорода определяется наличием фенольных остатков и системой сопряжения в них.

В отсутствие оксифенильных заместителей, как в случае каталитической системы с 0.0-диизопропилдитиофосфатом кобальта формулы $[(C_3H_7O)_2P(S)S]_2Co$, несмотря на полное ингибирование процесса при 353К, при 413К после индукционного периода скорость окисления фактически не затормаживается.

В отличие от диалкильных производных, продукты окислительных превращений каталитических систем, так же как и самих дитиофосфатов, содержащих оксифенильные фрагменты, являются более эффективными ингибиторами окисления, чем исходные компо-

ненты. На это, в частности, указывает зависимость максимального количества поглощенного кислорода от природы дитиофосфатного лиганда и ход кривых поглощения кислорода.

Одним из важных вопросов практического использования дитиосистем является вопрос их совместимости с обычными промышленными антиоксидантами. С целью выяснения этого вопроса нами изучено термо- и фотоокислительное старение полибутадиеновой композиции, содержащей в качестве антиоксиданта каталитическую систему ДТФ-Со + $(C_2H_5)_2AlCl$ в сочетании с промышленным антиоксидантом - Агидолом НГ-2246. Последний взят в 4-8 раз больших концентрациях, чем дитиопроизводное кобальта.

Оказалось, что во всех случаях дитиосистемы в сочетании с Агидолом проявляют достаточно высокую стабилизирующую эффективность при температуре 413 К.

Характерной особенностью всех этих композиций является полное прекращение поглощения после небольшого периода окисления. В этом поведении стабилизирующей системы аналогично самому Агидолу. Этот эффект хорошо проявляется даже в случае диизопротилдитиофосфатной системы. В случае же затрудненных фенолдитиофосфатных систем имеет место некоторый синергизм, усиливающий эффект стабилизирующего действия обеих систем.

Таким образом, дитиосистемы полностью совместимы с промышленным антиоксидантом - Агидолом и могут быть использованы в сочетании с ним с целью стабилизации полибутадиенового каучука от термо- и фотоокислительного старения.

Анализ совокупности полученных результатов позволил заключить, что при этих условиях дитиосистемы, прежде всего, ингибируют процессы, ведущие к образованию первичных радикалов: процессы фотовозбуждения, образования и превращения синглетного кислорода. Особую роль при этом, как предполагалось выше, играет



-группа в составе дитиофосфатного лиганда. Действительно, специальными опытами было показано, что если в составе катализатора эту группу заменить на



-группу, тогда каталитическая система не обладает никакой стабилизирующей эффективностью. В этом случае процессы окисления и изомеризации в тонких пленках осуществляются так же легко, как и при применении нафтената кобальта в качестве компонента катализатора.

При сравнении кривых термо- и фотоокислительного старения обнаруживается, что после небольшого окисления, протекающего в течение 5-7 суток и приводящего к появлению в ИК-спектрах полос поглощения кислородсодержащих функциональных групп, процесс окисления полностью останавливается. Следовательно, продукты окисления дитиосистемы являются более эффективными стабилизаторами как термо-, так и фотоокислительного старения полибутадиена. С другой стороны, полная остановка процессов окисления свидетельствует о существовании эффекта каталитического ингибирования под действием первичных продуктов окисления.

Академик В.С.Алиев не ограничивался исследованиями только в лабораторном масштабе и требовал проведения опытных, опытно-промышленных и промышленных испытаний разработанных высокоэффективных катализаторов-стабилизаторов и процессов получения различных типов полибутадиенов на их основе. Именно благодаря его усилиям были проведены полномасштабные опытно-промышленные и промышленные испытания разра-

ботанных процессов. Сравнение показателей лабораторных, опытных и опытно-промышленных испытаний, проведенных на существующих установках АО "ЕЗСК" (г. Ефремов, Тульская обл., Россия) с показателями для конкурирующих процессов получения низкомолекулярного и высокомолекулярного 1,4-цис полибутадиенов, изучение рынков и прогнозирование потребления позволили сделать окончательный вывод о целесообразности создания экологически благоприятного процесса с использованием высокоэффективных бифункциональных никель- и кобальтсодержащих каталитических дитиосистем.

Бифункциональный характер разработанных академиком В.С.Алиевым и его сотрудниками никель- и кобальтсодержащих каталитических дитиосистем, т.е., сочетание высокой каталитической активности с эффектом стабилизации от старения полученного полимера при его хранении, позволяет создать новую малоэнергоёмкую и безотходную технологию производства низко- и высокомолекулярного полибутадиенового каучука [6, 7, 15-19, 21, 22, 25, 27, 33, 46, 47]. В этой технологии отпадает необходимость в стадиях отмывки полимера от остатков катализатора (что исключает образование сточных вод) и стабилизации полибутадиена с дополнительным использованием антиоксидантов. При этом не образуются остропахнущие олигомеры бутадиена, загрязняющие атмосферу, а остатки катализатора не только не затрудняют последующую переработку каучука, а наоборот, ускоряют процесс вулканизации при повышенных температурах.

Учитывая высокие каталитическую активность и стабилизирующую эффективность никель-содержащих каталитических дитиосистем, академиком В.С.Алиевым и сотрудниками была разработана новая малоэнергоёмкая и экологически чистая технология процесса получения низкомолекулярного 1,4-цис-полибутадиена (жидкого каучука) и синтетической олифы (лака) на его основе, в которой исключена стадия отмывки полимера от остатков катализатора [7, 17, 18, 25]. Эта схема успешно испытана в масштабах опытно-промышленного производства на ОПЗ ИНХП НАН Азербайджана.

Предлагаемая технологическая схема позволяет использовать в качестве сырья не только чистый бутадиен, но и пиролизную фракцию C_4 с содержанием до 40-50% бутадиена [18].

Кобальтсодержащие дитиосистемы успешно испытаны в промышленном масштабе на Ефремовском заводе СК (Россия) в производстве стереорегулярных полибутадиенов.

Полученные результаты могут быть заложены в основу перспективной экологически чистой технологии производства 1,4-цис- и 1,2-полибутадиенов, а также других (со)полидиенов, отличающейся отсутствием стадии отмывки полимера от остатков катализатора.

В результате проведенных исследований академиком В.С.Алиевым и сотрудниками разработаны научные основы создания бифункциональных катализаторов-стабилизаторов и новых технологий процесса получения и стабилизации полибутадиенов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Под руководством академика В.С.Алиева в ИНХП НАН Азербайджана разработаны высокоэффективные и стереорегулярные каталитические системы на основе органических дитиопроизводных никеля или кобальта и алюминийорганических соединений для процесса полимеризации бутадиена. Эти каталитические системы, наряду с высокой каталитической активностью в процессе полимеризации бутадиена, обладают также высокой стабилизирующей эффективностью в процессах термо- и фото-окислительного старения при хранении и применении полученного полибутадиена.

2. Использование разработанных каталитических систем в процессе полимеризации бутадиена позволяет отказаться от стадий отмывки полимеризата от остатков катализатора и стабилизации полимера с использованием дорогостоящих антиоксидантов. При этом не

образуются сточные воды, содержащие вредные ионы тяжелых металлов, и остропахнущие олигомеры, что значительно улучшает экологическую обстановку вокруг производства.

3. Полученные результаты могут быть заложены в основу перспективной экологически чистой технологии производства 1,4-цис- и 1,2-полибутадиенов, а также других (со)полидиенов, отличающейся отсутствием стадии отмывки полимера от остатков катализатора.

4. Впервые в мировой практике под руководством академика В.С.Алиева его сотрудниками создано новое научное направление в металлокомплексном катализе полимеризации диенов - разработка высокоэффективных бифункциональных катализаторов-стабилизаторов для процесса полимеризации бутадиена и одновременно стабилизации полученного полибутадиена.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ДЭАХ-	диэтилалюминийхлорид;
Ni-	никель;
Со-	кобальт;
ДТФ-	дитиофосфат;
ДЭ-	О,О-диэтил-;
ДФ-	О,О-дифенил-;
ТБ-	О,О-ди-4-трет.-бутилфенил-;
ДИП-	О,О-ди-дизо-пропил-;
КТФ-	О,О-ди-4-метилфенил-дитиофосфат;
Х-	О,О-ди(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксифенил)-дитиофосфат;
НГ-	О,О-ди(2,2'-метилен-бис-4-метил-6-трет-бутил-фенил)-;
ТБФ-	2,2'- тио-бис-О,О-ди-4-трет.-бутилфенил-;
ТБОФ-	2,2'- тио-бис-О,О-4-трет.-октилфенил-;
4,6-ТБФ-	2,2'- тио-бис-О,О-ди-4,6-ди-трет.-бутилфенил-;
4-м,6-ТБФ-	2,2'- тио-бис-О,О-ди-4-метил-6-трет-бутилфенил-;
ДЭДТК-	N,N- диэтилдитиокарбамат;
Кс-	ксантогенат-;
i-Pr-	изо-пропил-.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азизов А.Г., Насиров Ф.А. Металлокомплексный катализ. В кн.: Флагман Нефтехимической науки Под ред. М.И.Рустамова. Баку. "Элм". 1999. 492 с.
2. Джанибеков Н.Ф. Дисс... докт.хим. наук. Баку: ИНХП НАНА. 1987. 374 с.
3. Фарзалиев В.М. Дисс... докт.хим. наук. Баку: ИНХП НАНА. 1986. 360 с.
4. Реакционноспособные олигомеры и полимеры Под ред. А.Г.Азизова. Баку. ИНХП НАНА. 1998. 274 с.
5. Насиров Ф.А. /Нефтехимия. 2001. Т.41. № 6. С.403.
6. Насиров Ф.А. Дисс... канд.хим. наук. Баку: ИНХП АН АЗР.1983.202с.
7. Азизов А.Г., Абдуллаев Я.Г., Асадов З.Г., и др. Синтез и применение реакционноспособных олигомеров и полимеров. Баку. ИНХП АН АЗР. 1998. 274 с.
8. А.с. 1066190 СССР. 1983.

9. Алиев В.С., Азизов А.Г., Насиров Ф.А. и др./Тезисы докладов IV Всесоюзного Совещания по химии координационных соединений марганца, кобальта, никеля. Тбилиси. 1983. С. 113.
10. Azizov A.G., Nasirov F.A., Aliyev V.S. et al./Abstracts of VII International Symposium on Cationic Polymerization. Yena. DDR. 1985. P.62.
11. Алиев В.С., Азизов А.Г., Насиров Ф.А. и др./Деп. в ВИНТИ. № 3495-84.
12. Азизов А.Г., Алиев В.С., Насиров Ф.А. и др./Тезисы докладов IV Международного Симпозиума по гомогенному катализу. Ленинград. 1984.Т.III. С.84.
13. Насиров Ф.А., Алиев В.С., Азизов А.Г./ Тезисы докладов Всесоюзной конференции по химии ВМС. Алма-Ата. 1985. С.254.
14. Азизов А.Г., Насиров Ф.А., Алиев В.С. /Высокомолек.соед. Серия А, 1987. Т.29. №2. С.388.
15. Nasirov F.A., Novruzova F.M., Azizov A.H. /Abstracts Polychar –10 World Forum on Polymer applications and theory. Denton. Texas USA. 2000.
16. Nasirov F.A., Azizov A.G., Janibekov N.F. et al. /Abstracts of 2nd Baku International Symposium on Energy. Ecology. Economy. Baku. 1993. P.233.
17. Насиров Ф.А., Алиев В.С., Азизов А.Г. и др./Тезисы докладов конференции молодых ученых “Актуальные проблемы нефтехимии”. Уфа. 1985. С. 184.
18. Азизов А.Г., Насиров Ф.А./Тезисы докладов I Бакинской Международной конференции по нефтехимии. Баку. 1994. С.27.
19. Насиров Ф.А., Джафаров И.Э., Новрузова Ф.М. и др./ Тезисы докладов II Бакинской Международной конференции, посвященной памяти акад. Ю.Г. Мамедалиева. Баку. 1996. С.216.
20. Nasirov F.A., Azizov A.H. / Abstracts of 11th International Congress on Catalysis- 40th Anniversary, Baltimore, Meryland. USA. 1996. P.329.
21. Nasirov F.A., Novruzova F.M. /Abstracts of 12th International Symposium of Homogeneous catalyses, Stocholm. Sweden. 2000.
22. Могилевич М. М., Туров Б.С., Морозов Ю.Л. и др. Жидкие углеводородные каучуки. М.: Химия. 1983. 200 с.
23. Кузминский А.С., Кавун С.М., Кирпичев В.П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М.:Химия. 1976. 368с.
24. Алиев В.С., Азизов А.Г., Насиров Ф.А. и др. /Тезисы докладов Всесоюзного научно-технического совещания “Направления экономии растительных масел при производстве лакокрасочных материалов”. Черкесск. 1986. С.128.
25. Насиров Ф.А., Азизов А.Г., Новрузова Ф.М. и др. /Тезисы докладов I Бакинской Международной конференции по нефтехимии. Баку. 1994. С.230.
26. Джафаров И.Э. Дисс. канд. хим. наук. Баку: ИНХП АН АЗР. 1994. 156 с.
27. А.с. 1063084. СССР.1983.
28. Пат. 2030210. Россия. 1987.
29. Азизов А.Г., Насиров Ф.А., Гусейнов А.Г. и др./Тезисы докладов III Советско-Индийского семинара по катализу. Баку-Новосибирск. 1988. С.12.
30. Nasirov F.A., Djafarov I.E., Azizov A.G. et al./Abstracts of I Azerbaijan-Turkey Polymer Symposium (Polymer-91). Baku. 1991. P.265
31. Куперман Ф.Е. Производство и использование эластомеров. М. 1999. вып.4. С.3.

32. Гаджиев Р.К. Дисс... канд.хим. наук. Баку: ВНИИОлефин.1991.150 с.
33. Насиров Ф.А., Азизов А.Г., Алиев В.С. и др./Тезисы докладов III Все-союзной конференции по химии высокомолекулярных соединений. Алма-Ата. 1985. С.396.
34. Азизов А.Г., Насиров Ф.А., Алиев В.С. /Высокомолек.соед., Серия А, 1987. Т.29. №2. С.388.
35. Алиев В.С., Азизов А.Г., Насиров Ф.А. и др. /Деп. в ВИНТИ. № 3636 В-86.
36. Азизов А.Г., Насиров Ф.А., Гаджиев Р.К./ Тезисы докладов III Республиканской конференции по высокомолекулярным соединениям. Сумгаит. 1986. С.40.
37. Azizov A.G., Nasirov F.A., Aliyev V.S. et al. / Abstracts 31 International Symposium IUPAC on Macromolecular Chemistry. Merseburg. DDR. 1987. P.284.
38. Азизов А.Г., Насиров Ф.А., Гаджиев Р.К. и др./Высокомолек.соед. Серия А. 1990. Т.32. №6. С.1150.
39. Насиров Ф.А., Гаджиев Р.К., Новрузова Ф.М. и др./Тезисы докладов Республиканской конференции по металлокомплексному катализу. Баку. 1990. С.56.
40. Насиров Ф.А., Гаджиев Р.К., Новрузова Ф.М. и др./Тезисы докладов Республиканской конференции по металлокомплексному катализу. Баку. 1990. С.49.
41. Насиров Ф.А., Джафаров Р.П., Азизов А.Г. и др./Тезисы докладов Республиканской конференции по металлокомплексному катализу. Баку.1990. С.66.
42. Nasirov F.A., Azizov A.G., Gadjiyev R.K. et al./ Abstracts of 1st Azerbaijan-Turkey Symposium on Polymers (Polymer-91). Baku. 1991. P.267.
43. Куперман В.Е., Степанова Л.И., Сахновская Н.Л. и др./ Каучук и резина. 1994. №2. С.8.
44. Nordsiek K.H. Paper Int. Rubb. Study Group, London. 1984. P. 22
45. Пат. 20010128. Азербайджан.
46. Насиров Ф.А., Гольберг И.П., Новрузова Ф.М. и др./ Тезисы докладов III Бакинской Международной Ма-медалиевской конференции. 1998. С.289.
47. Кулиев Н.А., Насиров Ф.А., Новрузова Ф.М. и др./ Тезисы докладов IV Бакинской Международной Ма-медалиевской конференции. 2000. С.266.
48. Hidetomo A., Hideo I., Haruo U. yet al./J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.. 1983.v.21. №6. PP.1853. 1951. 1973. 1989.
49. Насиров Ф.А./ Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2000. № 1. С.44.

