

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
УФИМСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На правах рукописи

САИТОВА ФАУЗИЯ ФАХРИЕВНА

**КИНЕТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВАНАДИЕВЫХ И ТИТАНОВЫХ  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИИЗОПРЕНА**

02.00.06. Высокомолекулярные соединения

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук



Уфа-2005 г.



2006-4  
18630

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
УФИМСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На правах рукописи

САИТОВА ФАУЗИЯ ФАХРИЕВНА

**КИНЕТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВАНАДИЕВЫХ И ТИТАНОВЫХ  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИИЗОПРЕНА**

02.00.06. Высокомолекулярные соединения

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук



Уфа-2005 г.

2193288

Работа выполнена в Институте органической химии Уфимского научного центра РАН

Научный руководитель: доктор химических наук,  
старший научный сотрудник  
Сигаева Н.Н.

Официальные оппоненты доктор химических наук,  
Захаров В.П.  
  
кандидат химических наук,  
доцент  
Минченкова Н.Х.

Ведущая организация Институт биохимической  
физики им. Н.М. Эмануэля  
РАН (г. Москва)

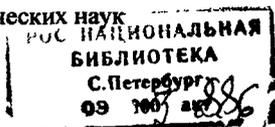
Защита состоится 23 декабря 2005 г. в 14<sup>00</sup> часов  
на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 в Институте органической  
химии УНЦ РАН по адресу 450054, Уфа, проспект Октября, 71

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке УНЦ РАН.

Автореферат разослан 15 ноября 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

доктор химических наук



Ф.А. Валеев

### Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Титановые и ванадиевые ионно-координационные каталитические системы широко используются в промышленном синтезе как полиолефинов, так и полидиенов. Стереорегулярный 1,4-*цис*--полиизопрен, получаемый в промышленности в присутствии  $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ , является одним из крупнотоннажных продуктов производства синтетических каучуков. С помощью каталитической системы на основе  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$  может быть синтезирован 1,4-*транс*-полиизопрен или синтетическая гуттаперча. Процессы полимеризации диенов, протекающие на этих системах достаточно хорошо изучены. Однако ряд аспектов остается неясным или дискуссионным. Прежде всего, это вопросы, касающиеся природы активных центров.

Для полимеризации диенов на лантанидных ионно-координационных каталитических системах в ряде работ, появившихся в печати в последнее время, показано наличие нескольких типов активных центров, различающихся кинетической активностью. Относительно кинетической неоднородности титановых и ванадиевых каталитических систем при полимеризации изопрена данные отсутствуют. Практически нет сведений о влиянии природы компонентов каталитических систем на основе ванадия и условий проведения полимеризации на молекулярные характеристики полиизопрена.

Поэтому изучение кинетической неоднородности активных центров титановых и ванадиевых ионно-координационных каталитических систем при полимеризации изопрена является актуальной задачей, имеющей как практическое, так и теоретическое значение.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИОХ УНЦ РАН по теме: "Дизайн полимеров с заданными молекулярными характеристиками путем каталитической полимеризации диенов и функциональных циклических мономеров и модификации природных полисахаридов" (№ 01.9.60.001 042), а также при поддержке Российского фонда

фундаментальных исследований (№ 99-03-33437), фонда РФФИ поддержки научных школ (№ 00-15-97322).

**Цель работы.** Исследование кинетической неоднородности активных центров *транс*-регулирующих ванадиевых и *цис*-регулирующих титановых каталитических систем ионно-координационной полимеризации изопрена и изучение формирования молекулярных масс и молекулярно-массовых распределений полиизопренов.

**Научная новизна и практическая значимость.** Показана и обоснована кинетическая неоднородность активных центров ионно-координационных ванадий- и титансодержащих каталитических систем. Получены функции распределения по кинетической неоднородности активных центров полимеризации изопрена в зависимости от состава, условий приготовления каталитической системы и проведения полимеризации. Установлены общие закономерности и специфические особенности формирования молекулярных масс и ММР полиизопренов, синтезированных на *транс*-регулирующих ванадиевых и *цис*-регулирующих титановых каталитических системах. Предложено строение отдельных типов активных центров.

Впервые решением обратных кинетических задач получены кинетические параметры для отдельных типов активных центров.

Полученные функции распределения по кинетической неоднородности могут быть использованы в целенаправленном синтезе новых высокоэффективных катализаторов ионно-координационной полимеризации изопрена. Найденные зависимости молекулярных характеристик необходимы для установления взаимосвязи молекулярных и эксплуатационных параметров *транс*- и *цис*-полиизопренов.

Предложена методика расчета кинетических параметров для отдельных типов активных центров.

**Апробация работы.** Результаты работы обсуждались на XIII симпозиуме "Современная химическая физика" (г. Туапсе. 2001 г.); Второй Всерос-

сийской научно-практической Школе-семинаре “Обратные задачи химии” (г. Бирск. 2001г.); VI Международной конференции по интенсификации нефте-химических процессов “Нефтехимия - 2002” (г. Нижнекамск. 2002 г.); XIV Симпозиуме “Современная химическая физика” (г. Туапсе. 2002 г.); Научно-практической конференции, посвященной 40-летию химического факультета БГУ (г. Уфа. 2002 г.); XV Симпозиуме “Современная химическая физика” (г. Туапсе. 2003 г.); Всероссийской научно-практической школе-семинаре “Обратные задачи химии” (г. Бирск. 2003 г.); III Всероссийской Каргинской Конференции “Полимеры – 2004” (г. Москва. 2004 г.); XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Казань. 2003г.)

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 8 статей и тезисы 7 докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 138 страницах машинописного текста, содержит 7 таблиц и 63 рисунка. Составляет из введения, литературного обзора, описания методик эксперимента, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (150 наименований).

Автор выражает глубокую признательность и искреннюю благодарность академику РАН Юрию Борисовичу Монакову за внимание и неоценимые консультации, оказанные при выполнении работы и обсуждении полученных результатов.

### Основное содержание работы

#### *1. Полимеризация изопрена на каталитической системе $VOCl_3$ – Алюминийорганическое соединение*

##### *1.1. Полимеризация изопрена на каталитической системе $VOCl_3$ –*



Зависимости  $M_w$ ,  $M_n$  и  $M_w/M_n$  1,4-транс-полиизопрена от конверсии мономера в процессе полимеризации на каталитической системе  $VOCl_3$ –  $Al(i-$

$C_4H_9)_3$ , полученные методом гель-проникающей хроматографии, приведены на рис. 1. Видно, что полиизопрен, синтезированный на данной каталитической системе, имеет высокие значения  $M_w$ , увеличивающиеся в течение всего периода полимеризации. Величины  $M_n$  малы, но также монотонно растут в процессе полимеризации. В результате полидисперсность 1,4-цис-полиизопрена ( $M_w/M_n$ ) с увеличением конверсии изменяется с 5 до 35, т.е. значительно превышает величину, характерную для наиболее вероятного распределения Флори ( $M_w/M_n = 2$ ). При этом кривые ММР имеют бимодальный вид.

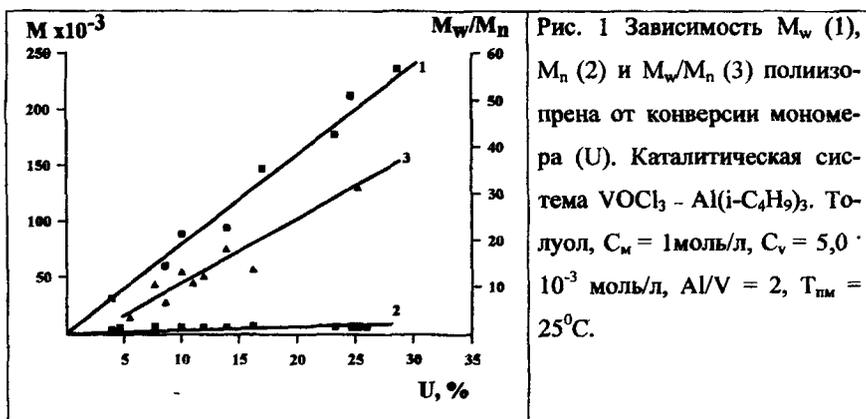


Рис. 1 Зависимость  $M_w$  (1),  $M_n$  (2) и  $M_w/M_n$  (3) полиизопрена от конверсии мономера (U). Каталитическая система  $VOCl_3 - Al(i-C_4H_9)_3$ . Толуол,  $C_m = 1$  моль/л,  $C_v = 5,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $Al/V = 2$ ,  $T_{пм} = 25^\circ C$ .

Известно, что широкое ММР полимеров может быть обусловлено рядом причин, в том числе диффузионным контролем, распределением глобул по размерам и распределением активных центров по кинетической неоднородности. Поскольку исследуемые в данной работе каталитические системы в процессе полимеризации находятся в ультрамикрорегерогенном состоянии, а образующийся полимер растворяется в полимеризационной среде, считали, что влиянием первых двух факторов на ММР полиизопрена можно пренебречь. Таким образом, причиной более широкого ММР, по сравнению с теоретически предсказываемым, является наличие нескольких типов активных

центров, различающихся по кинетическим характеристикам, протекающих с их участием процессов.

На основании данных ММР образцов, полученных в процессе полимеризации изопрена, используя метод регуляризации Тихонова, были рассчитаны кривые распределения по кинетической неоднородности ( $\psi(\ln\beta) - \ln M$ ,  $\beta = \sum W_o^i / W_p m_o$ , где  $W_o^i$  и  $W_p$  скорости ограничения и роста цепи) активных центров каталитической системы  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  (рис. 2).

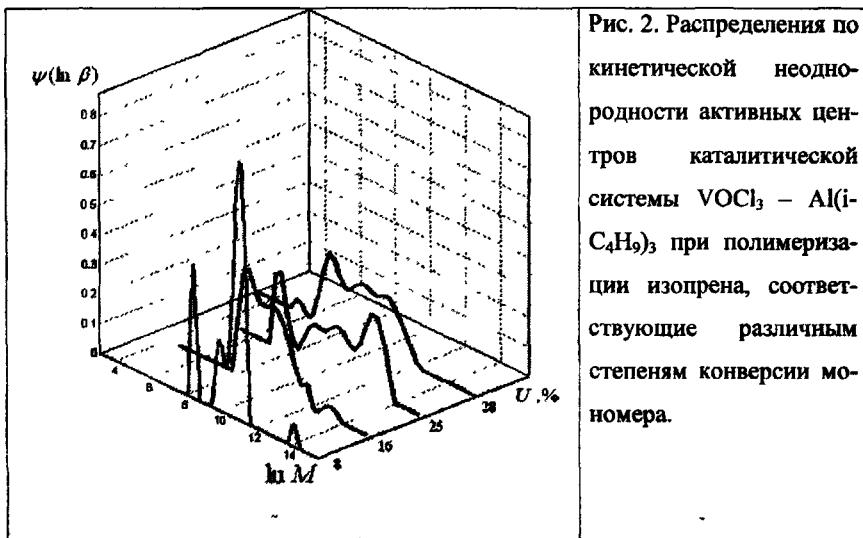


Рис. 2. Распределения по кинетической неоднородности активных центров каталитической системы  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  при полимеризации изопрена, соответствующие различным степеням конверсии мономера.

Представленные кривые распределения по кинетической неоднородности активных центров полимодальны с хорошо разрешимыми максимумами. Считали, что каждому максимуму кривой распределения соответствует, по крайней мере, один тип активных центров с данной вероятностью обрыва макромолекулярной цепи ( $\beta_i$ ). Полагая, что отклонения от максимума носят статистический характер, кривые  $\psi(\ln\beta) - \ln M$  были разбиты на отдельные “гауссовы функции”.

Положения максимумов каждой “гауссовой функции” в течение процесса полимеризации практически не изменяются. Это связано с тем, что ка-

ждый  $i$ -тип активных центров характеризуется определенными относительными константами скоростей реакции передачи цепи  $k'_o/k'_p$ .

Площадь под каждой "гауссовой функцией" кривой распределения по кинетической неоднородности –  $S$ , соответствует доле мономера, вступившего в полимеризацию на данном типе активных центров. Таким образом,  $S$ , адекватна кинетической активности, проявляемой данным типом активных центров в реакциях роста и передачи цепи. На рис. 3 приведены изменения площадей пиков "гауссовых функций" в процессе полимеризации изопрена, соответствующие кинетической активности каждого типа активных центров каталитической системы  $VOCl_3 - Al(i-C_4H_9)_3$ .

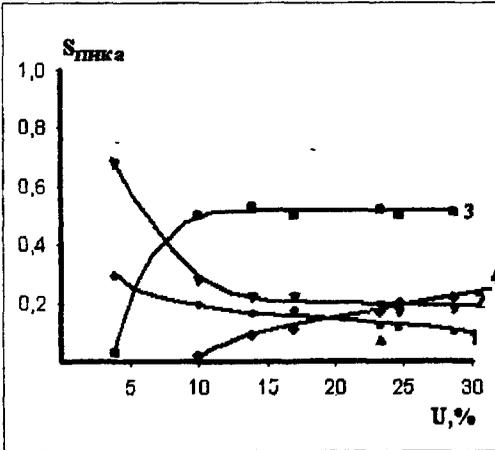


Рис. 3. Изменение кинетической активности отдельных типов центров роста цепи при полимеризации изопрена на каталитической системе  $VOCl_3 - Al(i-C_4H_9)_3$  от конверсии мономера. № кривых соответствуют номеру пика на рис. 2 в порядке возрастания ММ фракций, получаемых на данном типе активных центров.

Активность центров, генерирующих самую низкомолекулярную фракцию (пик 1), незначительно уменьшается, а центров, генерирующих наиболее высокомолекулярную фракцию (пик 4), напротив, – растет. Активность центров, соответствующих второму максимуму (пик 2), в начале, при небольших значениях конверсии мономера, уменьшается, а затем практически не изменяется. Соответственно, для третьего типа центров (пик 3) активность растет до ~ 10% конверсии мономера, а затем также остается практиче-

ски неизменной (номера пиков обозначены в порядке возрастания ММ фракций).

Поскольку в процессе полимеризации положения максимумов на кривых распределения остаются постоянными, соотношения констант скорости роста и передачи цепи для каждого типа активных центров также не меняются. Уменьшение или увеличение кинетической активности, проявляемой отдельными типами активных центров, может быть обусловлено изменением их концентрации. При этом общая концентрация активных центров в полимеризационной системе остается постоянной.

### ***1.2. Влияние природы АОС на молекулярные характеристики полиизопрена и кинетическую неоднородность активных центров ванадиевых каталитических систем***

Было изучено влияние природы алюминийорганического соединения (АОС) на молекулярные характеристики *транс*-полиизопренов, полученных на каталитических системах  $\text{VOCl}_3$  – АОС, и на проявляемую данными каталитическими системами кинетическую неоднородность активных центров.

Зависимости  $M_w$  1,4-*транс*-полиизопрена от конверсии мономера в процессе полимеризации на  $\text{VOCl}_3$  – АОС, где АОС:  $\text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ ,  $\text{AlCl}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$  или  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , приведены на рис. 4.

В течение всего периода полимеризации значения  $M_w$  растут, величины  $M_n$  увеличиваются при этом ~ до 10 – 15% конверсии, затем их рост прекращается, а полидисперсность образцов ( $M_w/M_n$ ) возрастает во всем диапазоне исследованных конверсий мономера.

Наибольшие величины  $M_w$  имеют образцы, полученные на системе содержащей  $\text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$  в качестве алюминийорганического компонента, а наименьшие – с использованием  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Значения  $M_n$  выше для *транс*-полиизопрена, синтезированного на каталитической системе  $\text{VOCl}_3$  –  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ , затем для комплекса с  $\text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$  и наименьшие  $M_n$  имеет полимер,

полученный на  $\text{AlCl}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ . В результате, наиболее широкое ММР наблюдалось у образцов 1,4-*транс*-полиизопрена, синтезированного на каталитической системе  $\text{VOCl}_3 - \text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$  ( $M_w/M_n$  достигает 60), а наиболее узкое ( $M_w/M_n < 10$ ) ММР у образцов, полученных при использовании  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

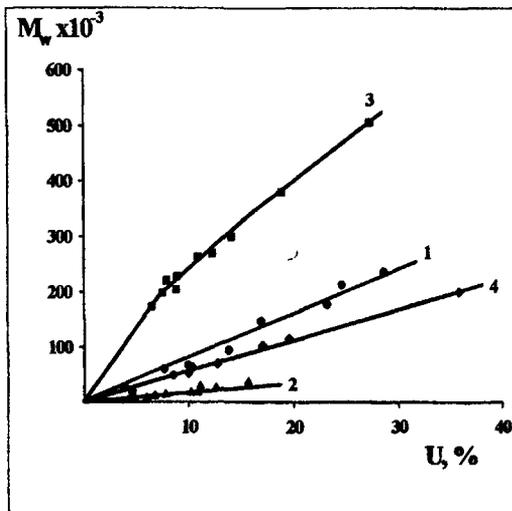
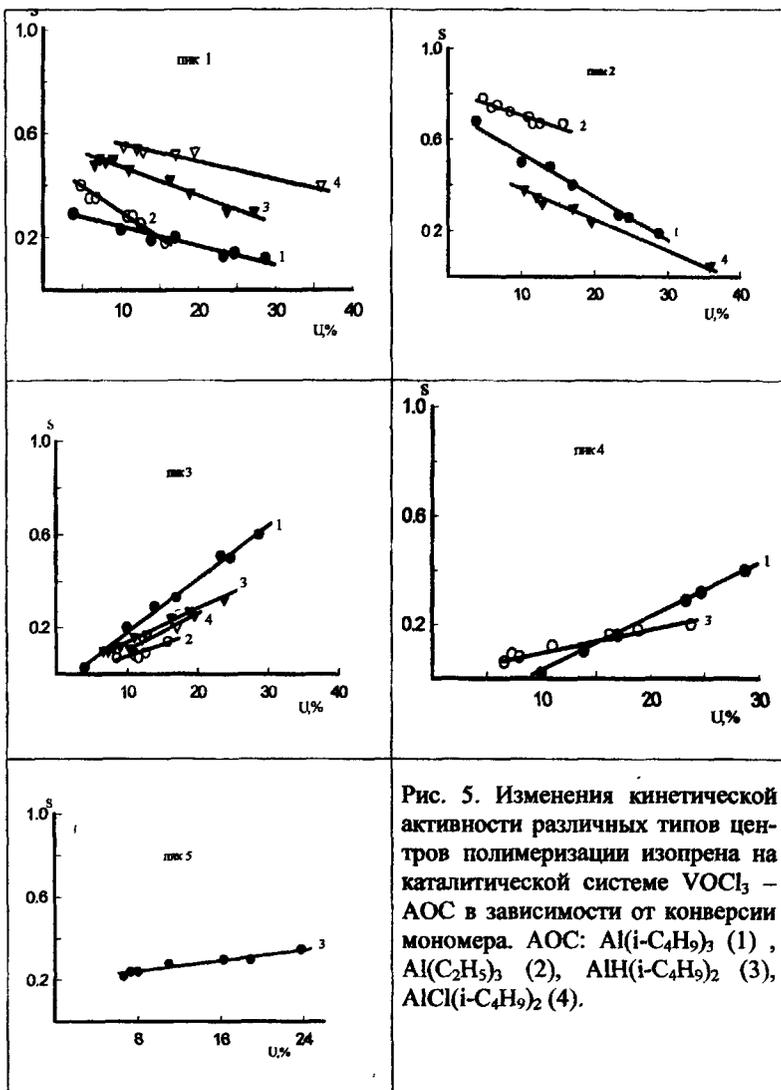


Рис. 4. Зависимость  $M_w$  полиизопрена от конверсии изопрена в процессе полимеризации на каталитической системе  $\text{VOCl}_3 - \text{AOC}$ . AOC:  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$  (1),  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (2),  $\text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$  (3),  $\text{AlCl}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$  (4). Условия полимеризации: толуол,  $T_{\text{пм}} = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{м}} = 1,0 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ ; 2,0 -  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ; 6,0 -  $\text{AlCl}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ ,  $\text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$  (моль/л);  $C_v = 0,01$  моль/л;  $\text{Al/V} = 2,0 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ ; 2,2 -  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{AlCl}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ ; 1,4 -  $\text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ .

На основании кривых ММР полиизопрена, используя метод регуляризации Тихонова, были получены кривые распределения по кинетической неоднородности каталитических систем  $\text{VOCl}_3 - \text{AOC}$  для различных степеней конверсии изопрена. При разбиении полученных распределений на отдельные “гауссовы функции” выделено три – четыре максимума, соответствующих трем – четырем типам активных центров.

На рис. 5 приведены конверсионные зависимости кинетической активности раздельно для каждого типа активных центров каталитических систем  $\text{VOCl}_3 - \text{AOC}$ . Учитывая статистический характер полимеризации, отмечена лишь общая тенденция изменения кинетической активности.



Из представленных результатов следует, что природа AOC практически не оказывает влияния на характер зависимости кинетической активности от конверсии мономера для отдельных типов активных центров. У центров,

формирующих более низкомолекулярные фракции полимера (первый и второй тип активных центров) кинетическая активность в процессе полимеризации падает, а у третьего и четвертого типа центров – растет. Однако в исследуемых системах формируется различное число типов центров. Для систем  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$  и  $\text{VOCl}_3 - \text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$  выделено четыре типа активных центров, а для систем  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и  $\text{VOCl}_3 - \text{AlCl}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$  – три типа. Кроме того, у каталитической системы, содержащей  $\text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$  отсутствуют активные центры, соответствующие второму типу, но появляется тип центров, формирующий еще более высокомолекулярную фракцию ( $\ln M \sim 13,4$ ). Таким образом, природа АОС ванадиевых каталитических систем при полимеризации изопрена влияет на число формирующихся типов активных центров.

### *1.3. Влияние условий проведения реакции полимеризации на молекулярные характеристики полиизопрена и кинетическую неоднородность активных центров ванадиевых каталитических систем.*

Условия проведения реакции полимеризации оказывают влияние на активность каталитических систем  $\text{VOCl}_3 - \text{АОС}$ . Значения молекулярных масс и полидисперсности полиизопрена, полученного на *транс*-регулирующих ванадиевых каталитических системах, также зависят от условий проведения процесса полимеризации. При использовании в каталитической системе  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$  увеличение концентрации катализатора вызывает уменьшение значений  $M_w$ ,  $M_n$  растет, а полидисперсность незначительно уменьшается. При замене  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$  на  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  в каталитическом комплексе ход зависимости  $M_w$  и полидисперсности от концентрации катализатора проходит через максимум (концентрации  $\text{VOCl}_3 = 12$  ммоль/л), а  $M_n$  с ростом концентрации катализатора падает.

От концентрации катализатора и природы АОС в каталитическом комплексе зависит и вид кривых ММР. Рост концентрации  $\text{VOCl}_3$  в каталити-

ческой системе с  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$  вызывает некоторое сужение кривых ММР, второй пик исчезает, кривые становятся мономодальными. Это связано с тем, что с ростом концентрации катализатора в системе с  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$  число типов активных центров уменьшается до двух. В случае использования  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  с увеличением концентрации сужения ММР не происходит. Более того, для системы с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  на кривых распределения по кинетической неоднородности при увеличении концентрации  $\text{VOCl}_3$  появляется четвертый тип активных центров.

Рост концентрации мономера вызывает значительное увеличение  $M_w$  *транс*-полиизопрена, полученного на системах  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ . Величины  $M_w$  при полимеризации изопрена на системе с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  также растут, но в меньшей степени. В результате для систем  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$  при варьировании концентрации мономера полидисперсность полиизопрена резко увеличивается, а при полимеризации на системе  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  почти не изменяется. Соответственно, различным образом изменяется и кинетическая неоднородность активных центров. Однако полимодальный вид кривых распределения по кинетической неоднородности активных центров сохраняется в исследованном диапазоне концентраций мономера.

Варьирование соотношения  $\text{Al/V}$  в каталитическом комплексе  $\text{VOCl}_3 - \text{AOC}$  приводит к экстремальным зависимостям активности каталитической системы и свойств получаемого полиизопрена (рис. 6). На положение максимума активности и стереоспецифичности действия катализатора оказывает влияние природа используемого АОС. Различное положение экстремумов может быть связано как с разной восстанавливающей, так и алкилирующей способностями выбранного АОС, что приводит к формированию того, или иного набора центров роста цепи. Кроме того, имеет место конкуренция между АОС и диеном за координацию по активной связи переходный металл – углерод, что должно сказываться на вероятности протекания процессов ограничения цепи. Поэтому концентрация отдельных типов активных центров и

реакционная способность каталитической системы будет зависеть от соотношения  $Al/V$ .

Кривые зависимости кинетической активности отдельных типов активных центров от соотношения  $Al/V$  в большинстве случаев также имеют экстремальный вид. Это означает, что в зависимости от природы АОС при определенных соотношениях  $Al/V$  наблюдается либо максимальная, либо минимальная кинетическая активность данного типа центров. Для систем с  $Al(i-C_4H_9)_3$ ,  $AlH(i-C_4H_9)_2$  и  $Al(C_2H_5)_3$  третий и четвертый типы активных центров проявляются только при небольших отношениях  $Al/V$  (~ до 2 – 3), соответствующих максимальной активности каталитической системы.

Таким образом, уменьшение кинетической активности каталитической системы при изменении соотношения  $Al/V$  обусловлено вариацией набора различных типов активных центров. Вероятно, при увеличении концентрации АОС в системе происходит рост содержания более “алкилированных” типов активных центров.

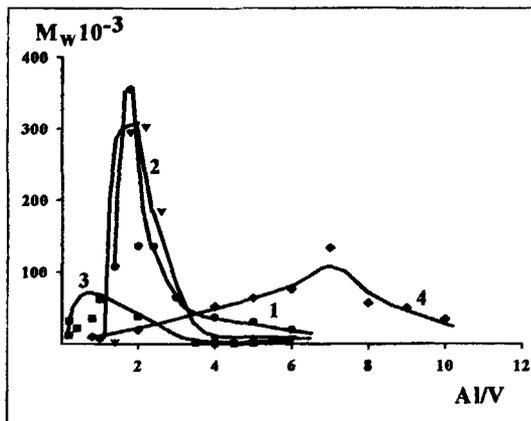


Рис. 6. Зависимость  $M_w$  полиизопрена от соотношения  $Al/V$  при полимеризации на каталитической системе  $VOCl_3$  - АОС. АОС:  $Al(i-C_4H_9)_3$  (1),  $Al(C_2H_5)_3$  (2),  $AlH(i-C_4H_9)_2$  (3),  $AlCl(i-C_4H_9)_2$  (4). Условия полимеризации: толуол,  $T = 25^\circ C$ ,  $C_m = 2$  (1, 2) и 1 (3, 4) моль/л,  $C_v = 0,01$  (1, 2) и 0,015 (3, 4) моль/л.

Зависимости кинетической активности отдельных типов активных центров от температуры полимеризации, как и от соотношения  $Al/V$ , носят экстремальный характер. В диапазоне температур  $0 - 50^\circ C$  процесс полимеризации протекает на трех типах активных центров при использовании сис-

темы  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , а для системы  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$  в полимеризации изопрена участвует еще и четвертый тип, формирующий более высокомолекулярную фракцию полимера, активность, которого с ростом температуры полимеризации уменьшается

## **2. Полимеризация изопрена на каталитической системе $\text{TiCl}_4$ - Алюминийорганическое соединение**

### **2.1. Полимеризация изопрена на каталитической системе**

#### **$\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$**

Полученные конверсионные зависимости молекулярных характеристик ( $M_w$ ,  $M_n$  и  $M_w/M_n$ ) полиизопрена в случае использования каталитической системы  $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$  приведены на рис. 7. В отличие от *транс*-регулирующих ванадийсодержащих каталитических систем величины  $M_w$  и  $M_n$  растут, а полидисперсность уменьшается приблизительно до 10% конверсии мономера. Дальнейший рост конверсии изопрена не приводит к заметным изменениям молекулярных характеристик. Такой характер зависимости молекулярных масс и полидисперсности от конверсии мономера связан с протеканием в системе реакций ограничения цепи и расходом мономера в ходе процесса полимеризации.

Вид кривых ММР полиизопрена, полученного на титансодержащей каталитической системе  $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ , также иной по сравнению с образцами, синтезированными на ванадийсодержащих системах. В данном случае кривые мономодальны. Рассчитанные распределения по кинетической неоднородности полимодальны, четко выделяются два максимума, соответствующие как минимум двум типам активных центров. Интересно, что при полимеризации этилена на данной каталитической системе также было выявлено два типа активных центров.

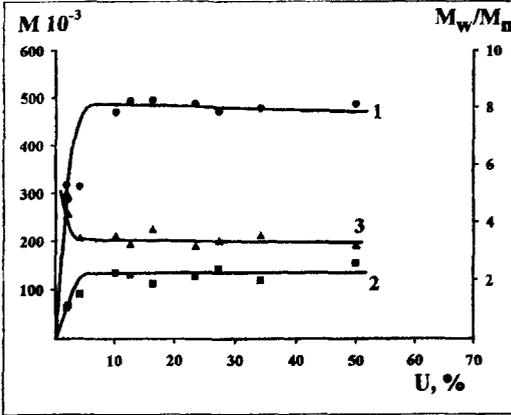


Рис. 7. Зависимость  $M_w$  (1),  $M_n$  (2) и  $M_w/M_n$  (3) полиизопрена от конверсии мономера. Каталитическая система  $TiCl_4 - Al(i-C_4H_9)_3$ . Изопентан,  $C_m = 1,5$  моль/л,  $C_{Ti} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $Al/Ti = 1,1$ ;  $T_{pm} = 25^\circ C$ .

Конверсионные зависимости кинетической активности отдельно для каждого типа активных центров каталитической системы  $TiCl_4 - Al(i-C_4H_9)_3$  приведены на рис. 8. Видно, что кинетическая активность центров, формирующих более низкомолекулярную фракцию в процессе полимеризации уменьшается и соответственно растет активность центров, ответственных за образование более высокомолекулярного полимера.

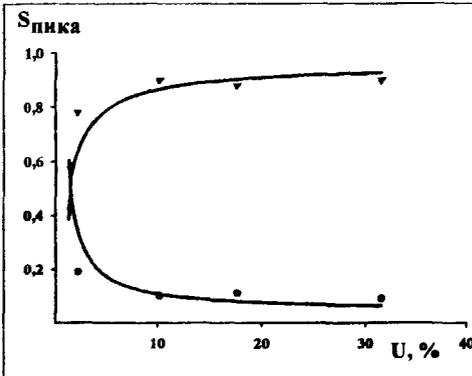


Рис. 8. Изменение кинетической активности двух типов центров полимеризации каталитической системы  $TiCl_4 - Al(i-C_4H_9)_3$  в зависимости от конверсии изопрена.

**2.2. Влияние природы алюминийорганического компонента на молекулярные характеристики полиизопрена и кинетическую неоднородность активных центров титановых каталитических систем**

На рис. 9 приведены конверсионные зависимости  $M_w$  полиизопрена, полученного с использованием каталитических систем  $TiCl_4$  - АОС. Видно, что ход конверсионных зависимостей для всех исследованных систем одинаков. С увеличением конверсии мономера происходит рост значений ММ, а затем, после достижения 10 – 40% конверсии, величины ММ практически остаются без изменений. Несколько большие значения  $M_w$  имеют образцы полимера, синтезированного на каталитической системе с триизобутилалюминием, а на остальных каталитических системах при больших степенях конверсии мономера образуются макромолекулы с практически одинаковой молекулярной массой. В процессе полимеризации имеет место уменьшение полидисперсности, особенно заметно проявляемое для системы с  $Al(C_2H_5)_3$ . При полимеризации на этой системе в начале процесса формируется полимер с большой полидисперсностью (до  $M_w/M_n = 50$ ), но затем полидисперсность уменьшается до 5 – 6.

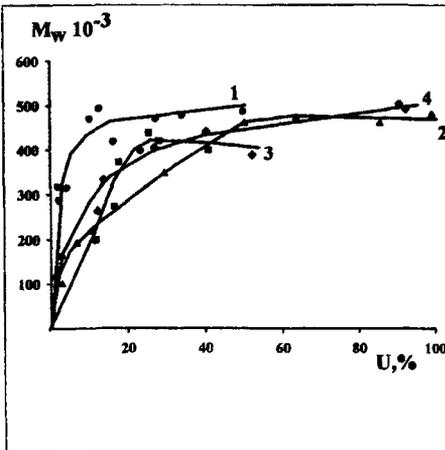


Рис. 9. Зависимость  $M_w$  полиизопрена от конверсии мономера в процессе полимеризации на каталитической системе  $TiCl_4$  - АОС:  $Al(i-C_4H_9)_3$  (1),  $Al(C_2H_5)_3$  (2),  $AlH(i-C_4H_9)_2$  (3),  $AlCl(i-C_4H_9)_2$  (4). Условия полимеризации:  $T_{пм} = 25^\circ C$ , изопентан ( $Al(i-C_4H_9)_3$ ), толуол -  $Al(C_2H_5)_3$ ,  $AlCl(i-C_4H_9)_2$ ,  $AlH(i-C_4H_9)_2$ ,  $C_{Ti} = 1 \cdot 10^{-3}$  -  $Al(i-C_4H_9)_3$ ; 0,01 -  $Al(C_2H_5)_3$ ,  $AlCl(i-C_4H_9)_2$ ,  $AlH(i-C_4H_9)_2$ ,  $C_M = 1,5$   $Al(i-C_4H_9)_3$ ; 2,0 -  $Al(C_2H_5)_3$ ,  $AlCl(i-C_4H_9)_2$ ,  $AlH(i-C_4H_9)_2$  (моль/л),  $Al/Ti = 1,1$  -  $Al(i-C_4H_9)_3$ , 1,2 -  $Al(C_2H_5)_3$ , 4,0 -  $AlCl(i-C_4H_9)_2$  и 1,2 -  $AlH(i-C_4H_9)_2$ .

При средних и высоких степенях конверсии мономера для полиизопрена, полученного на системе  $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ , также наблюдались высокие значения полидисперсности ( $M_w/M_n = 6 - 5$ ).

Кривые ММР имеют различный вид в зависимости от используемого АОС в каталитической системе. Так, на системах с  $\text{AlH}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  получаются образцы, ММР которых имеет бимодальный вид. Применение диизобутилалюминийхлорида в каталитическом комплексе приводит к получению полиизопрена с мономодальным ММР.

Не зависимо от вида кривых ММР распределения по кинетической неоднородности полимодальны (например, рис. 10). Выделяется два максимума, соответствующие двум типам активных центров, для систем с  $\text{AlH}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$  и  $\text{AlCl}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$  и четыре типа активных центров при полимеризации изопрена на каталитической системе с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

Таким образом, природа алюминийорганического соединения в титановых, как и в ванадиевых каталитических системах, может оказывать влияние на число формирующихся типов активных центров.

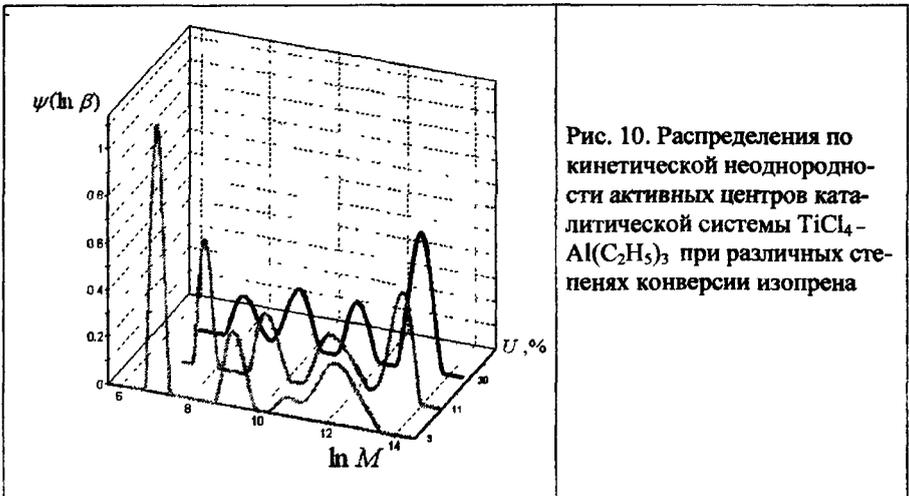


Рис. 10. Распределения по кинетической неоднородности активных центров каталитической системы  $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  при различных степенях конверсии изопрена

Так же как и для ванадиевых систем, природа АОС практически не оказывает влияния на характер зависимости кинетической активности от конверсии мономера для отдельных типов активных центров. У центров, формирующих более низкомолекулярные фракции полимера (первый, второй и третий типы) кинетическая активность в процессе полимеризации падает, а у четвертого типа центров – растет. Для системы содержащей триэтилалюминий в качестве АОС отсутствует третий тип активных центров, но появляются активные центры, формирующие более высокомолекулярную фракцию (пик № 5).

### *2.3. Влияние условий проведения реакции полимеризации на молекулярные характеристики полиизопрена и кинетическую неоднородность активных центров титановых каталитических систем.*

Также как и для ванадиевых каталитических систем, условия проведения реакции полимеризации с использованием титановых катализаторов оказывают влияние на кинетические параметры процесса полимеризации и свойства получаемого полимера. Так, значения ММ экстремально зависят от мольного соотношения компонентов каталитической системы – Al/Ti (рис. 11). На положение максимума активности оказывает влияние природа используемого АОС. Причины проявления такого характера зависимости ММ от соотношения Al/Ti для различных АОС аналогичны указанным в разделе 1.3.

В зависимости от соотношения Al/Ti и АОС, используемых в каталитической системе, кривые ММР имеют различный вид, но рассчитанные на их основе кривые распределения по кинетической неоднородности – полимодальны. В случае использования  $\text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$  и  $\text{AlCl}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$  с ростом соотношения Al/Ti число формирующихся типов активных центров увеличивается с двух до четырех.

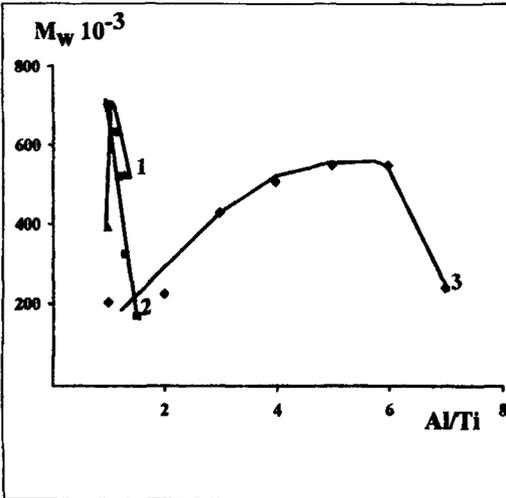


Рис. 11. Зависимость  $M_w$  полиизопрена от соотношения  $Al/Ti$  в процессе полимеризации на каталитической системе  $TiCl_4 - AOC$ :  $Al(C_2H_5)_3$  (1),  $AlH(i-C_4H_9)_2$  (2),  $AlCl(i-C_4H_9)_2$  (3). Условия полимеризации: толуол,  $T = 25^\circ C$ ,  $C_m = 2,0$  моль/л,  $C_{Ti} = 0,01$  моль/л.

Кривые изменения кинетической активности отдельных типов активных центров от соотношения  $Al/V$  в большинстве случаев имеют экстремальный вид. Это означает, что в зависимости от природы АОС при определенных соотношениях  $Al/V$  наблюдается либо максимальная, либо минимальная кинетическая активность данного типа центров. Таким образом, природа АОС и условия проведения реакции полимеризации оказывают влияние на число типов активных центров образованных в каталитической системе.

### 3. Кинетические параметры процесса полимеризации изопрена на ванадиевых и титановых каталитических системах.

Были построены кинетические модели, позволяющие решать обратные задачи для каждого типа активных центров в отдельности.

Зная функциональную зависимость общей конверсии мономера от времени полимеризации:

$$U(t) = 1 - e^{-\sum_{j=1}^n (k_p^j C_a^j) t} \quad (1)$$

(здесь  $j$  – номер типа активных центров,  $j = 1, 2, \dots, n$ ;  $k_p^j$  – константа скорости реакции роста цепи на  $j$ -м типе активных центров;  $C_a^j$  – концентрация активных центров  $j$ -ого типа) и оптимизируя функционал

$$Z = \sum_{i=1}^n [U_{\text{эксн}}(t_i) - U_{\text{расч}}(t_i)]^2, \quad (2)$$

однозначно определяли величину  $\sum_{j=1}^n (k_p^j C_a^j)$ . При этом функциональные зависимости для конверсий мономера на каждом типе активных центров имеют вид:

$$U^j(t) = \frac{k_p^j C_a^j}{\sum_{j=1}^n (k_p^j C_a^j)} U(t) \quad (3)$$

Таким образом, первый этап решения обратной кинетической задачи заключался в определении произведений  $k_p^j C_a^j$  для каждого типа активных центров, которые в дальнейшем считались фиксированными.

На следующем этапе сравнивались значения экспериментально полученных  $M_n$  с их расчетными аналогами. Для этого находили минимум функции:

$$S = \sum_{i=1}^n [M_n^J \text{эксн}(t_i) - M_n^J \text{расч}(t_i)]^2 \quad (4)$$

Поскольку явных функциональных зависимостей для  $M_n$  не определяли ввиду сложности системы дифференциальных уравнений, описывающих процесс, сравнение проводили путем многократного решения прямой задачи, при этом, минимизирующий вектор констант  $R^j(K)$  находили с помощью метода Хука-Дживса. В результате решения обратной кинетической задачи

для полицентровой модели был найден вектор констант  $R(K)$ , элементами которого являлись значения кинетических констант скоростей отдельных реакций и концентрации всех типов активных центров (например, табл.).

**Таблица.** Константы скорости реакций роста цепи ( $k_p$ ), передачи цепи на мономер ( $k_o^m$ ) и АОС ( $k_o^{Al}$ ), (л/моль·мин) и концентрации (моль/л) отдельных типов активных центров ( $C_a$ ) каталитической системы  $VOCl_3 - Al(i-C_4H_9)_2$

Тип активного центра	$k_p$	$k_o^m \times 10^2$	$k_o^{Al}$	$C_a \times 10^3$
1	6,6	8,2	5,7	44,5
2	73,5	6,2	8,0	7,5
3	519,0	8,1	20,8	1,5
4	6186	1,7	2,2	0,0025
$k_p \bullet$	30			
$\sum k_{p_i}$	30,6			
$\sum C_{a_i}$				54,0
$C_{a_i} \bullet$				62,0

• - данные получены из кинетических расчетов,  $\sum k_{p_i}$  и  $\sum C_{a_i}$  получены суммированием результатов, рассчитанных для отдельных типов активных центров.

Получено, что природа АОС используемого в исследованных каталитических системах оказывает влияние, как на брутто значения кинетических параметров, так и на их значения для отдельных типов активных центров.

Таким образом, решением обратной кинетической задачи, заключающейся в поиске минимумов функций соответствия значений  $M_n$  и конверсии мономера, полученных экспериментально и расчетным путем, впервые найдены значения констант скоростей элементарных стадий процесса полимеризации изопрена для отдельных типов активных центров ванадиевых и титановых каталитических систем.

## ВЫВОДЫ

Проведенное исследование молекулярных характеристик полиизопрена и расчет распределений по кинетической неоднородности *транс*-регулирующих ванадиевых и *цис*-регулирующих титановых каталитических

систем в процессе полимеризации изопрена позволили сделать следующие выводы.

1. Широкое и полимодальное молекулярно-массовое распределение *транс*-полиизопренов, полученных на ванадиевых, и *цис*-полиизопренов, синтезируемых на титановых каталитических системах, отражает кинетическую неоднородность активных центров, т.е. наличие нескольких (от двух до четырех) типов активных центров, формирующихся изначально в каталитическом комплексе.
2. Установлено, что в процессе полимеризации изопрена на ванадийсодержащих и титановых каталитических системах соотношение констант скоростей реакций передачи и роста цепи, протекающих на данном типе активных центров, остается постоянным. Кинетические активности отдельных типов центров меняются в процессе полимеризации в связи с изменениями их концентраций, при сохранении постоянной общей концентрации активных центров.
3. Показано, что природа соединений переходного металла и заместителей в алюминийорганическом соединении оказывают влияние на число типов активных центров, формирующихся в каталитической системе, и молекулярные характеристики полиизопренов.
4. Установлено, что варьирование начальной концентрации мономера и алюминийорганического соединения, соотношения Al/V, температуры проведения полимеризации изопрена на ванадиевых каталитических системах определяет число отдельных типов активных центров и их концентрацию.
5. Разработана методика расчета кинетических параметров для отдельных типов активных центров ионно-координационных каталитических систем. Впервые решением обратной кинетической задачи получены кинетические параметры отдельных типов активных центров ванадиевых и титановых ионно-координационных каталитических систем при полимеризации изопрена.
6. Показано, что природа алюминийорганического соединения в титановых и ванадиевых каталитических системах оказывает влияние, как на брутто кинетические параметры, так и на значения кинетических параметров для отдельных типов активных центров

**Основное содержание работ изложено в публикациях**

1. Усманов Т.С., Саятова Ф.Ф., Ионова И.А., Глухов Е.А., Гареев А.Р., Баженов Ю.П., Насыров И.Ш., Монаков Ю.Б. Влияние модификации каталитических систем на основе  $TiCl_4$  на кинетические параметры процесса полимеризации, молекулярные характеристики полиизопрена и кинетическую неоднородность катализатора // *Высокомолек. соед.* - В 2004. - Т. 46, № 1, - С. 110-115.  
Usmanov T.S., Saitova F.F., Ionova I.A., Glukhov E.A., Gareev A.R., Bazhenov Yu.P., Nasyrov I.Sh., and Monakov Yu.B. Modification of  $TiCl_4$ -Based Catalytic Systems by Electron Donors: Effect on Kinetic Parameters of Polymerization, Molecular Characteris-

- tics of Polyisoprene, and Kinetic Nonuniformity of Catalysts. // Polymer Science, Ser.B. -2004. -V. 46, No. 1 -2, - P. 1-5.
2. Усманов Т.С., Сайтова Ф.Ф., Баженов Ю.П., Насыров И.Ш., Петрунина А.В., Монаков Ю.Б. Условия приготовления каталитических систем на основе  $TiCl_4$  и кинетические параметры полимеризации изопрена. // Russian Polymer News. -2003 - V.8, No.2. - P. 51-53.
  3. Сигаева Н.Н., Сайтова Ф.Ф., Глухов Е.А., Муллағалиев И.Р., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. Молекулярные характеристики 1,4-транс-полиизопрена кинетическая неоднородность и природа алюминийорганического соединения ванадийсодержащих каталитических систем // Вестник Башкирского университета. -2005. № 1. -С. 55 - 59.
  4. Максютлова Э.Р., Усманов Т.С., Спивак С.И., Сайтова Ф.Ф., Монаков Ю.Б. Математическая модель процесса полимеризации изопрена на катализаторах Циглера-Натта // Обозрение прикл. и пром. матем. - 2001. - Т. 8, - №2. - С. 642-643.
  5. Максютлова Э.Р., Усманов Т.С., Сайтова Ф.Ф., Мустафина С.А., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. Математическая модель многоцентровой полимеризации изопрена на катализаторах Циглера-Натта. // Обозрение прикл. и пром. матем. - 2002. - Т.9, - №2. - С. 418 - 419
  6. Сайтова Ф.Ф., Усманов Т.С., Глухов Е.А., Ионова И.А., Баженов Ю.П., Насыров И.Ш., Монаков Ю.Б. Молекулярные характеристики полиизопрена и распределение по кинетической активности центров полимеризации на каталитической системе  $TiCl_4$ -ДФО- $Pip-Al(i-C_4H_9)_3$ . // В сб. матер. Второй Всерос. Школы-семинара "Обратные задачи химии". 4-7 июня 2001 г. - Бирск. - 2001. - Часть 2 - С. 60-65
  7. Усманов Т.С., Максютлова Э.Р., Мустафина С.А., Сайтова Ф.Ф., Спивак С.И. Прямая и обратная задачи полимеризации диенов на катализаторах Циглера-Натта. // В сб. матер. Третьей Всероссийской научно-практической Школы-семинара "Обратные задачи химии". 29-30 мая 2003 г. - Бирск. - 2003. - Выпуск VIII. - С. 45-54.
  8. Усманов Т.С., Сайтова Ф.Ф., Монаков Ю.Б. Кинетическая неоднородность цис- и транс- регулирующих каталитических систем при полимеризации изопрена. // В сб. тезисов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 21-26 сент. 2003 г. - Казань. - 2003. - Т.4 - С.461.
  9. Сайтова Ф.Ф., Сигаева Н.Н., Муллағалиев И.Р., Монаков Ю.Б. Кинетическая неоднородность ванадийсодержащих каталитических систем при полимеризации изопрена // В сб. тезисов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 21-26 сент. 2003 г. - Казань. - 2003. - Т.3 - С.480.
  10. Сайтова Ф.Ф., Усманов Т.С., Глухов Е.А., Ионова И.А., Сигаева Н.Н., Баженов Ю.П., Насыров И.Ш., Монаков Ю.Б. Изучение молекулярных характеристик и кинетической неоднородности каталитической системы  $TiCl_4$ -ДФО- $Pip-Al(i-C_4H_9)_3$  при полимеризации изопрена. // В сб. тезисов XIII симпозиума "Современная химическая физика". 25 сент. - 6 окт. 2001 г. - Туапсе. - 2001. - С. 132-133.
  11. Сайтова Ф.Ф., Усманов Т.С., Ионова И.А., Баженов Ю.П., Насыров И.Ш., Монаков Ю.Б. Неоднородность активных центров и кинетические параметры модифицированных каталитических систем  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$  при полимеризации изопрена // В сб. тезисов XIV симпозиума "Современная химическая физика" 18-29 сент. 2002 г. - Туапсе. - 2002. -С. 153.

12. Сайтова Ф.Ф., Сигаева Н.Н., Муллагалиев И.Р., Монаков Ю.Б. Влияние природы алюминийорганического сокатализатора ванадийсодержащих каталитических систем на кинетическую неоднородность активных центров при полимеризации изопрена. // В сб. тезисов XV симпозиума "Современная химическая физика". 18-29 сент. 2003 г. – Туапсе –2003. – С. 167.
13. Сайтова Ф.Ф., Глухов Е.А., Усманов Т.С. Влияние модификации каталитических систем  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$   $\pi$ - и  $\pi$ - электронодонорами на неоднородность активных центров полимеризации изопрена // Матер. науч.-практ. конф. посвященной 40-летию хим. фак. БГУ. 17 дек. - 2002. – Уфа. – 2002. РИО БашГУ. - С. 72-75.
14. Сайтова Ф.Ф., Усманов Т.С., Глухов Е.А., Баженов Ю.П., Насыров И.Ш., Петрунина А.В., Монаков Ю.Б. Полимеризация изопрена на модифицированных каталитических системах  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ . // Матер. VI Международной конференции "Нефтехимия-2002". – Нижнекамск. - 2002. - С.120-121.
15. Сайтова Ф.Ф., Сигаева Н.Н., Монаков Ю.Б. Молекулярные характеристики полиизопрена и кинетическая неоднородность активных центров транс-регулирующих ванадийсодержащих каталитических систем. // В сб. тезисов III Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2004». 27 янв. – 1 февр. 2004 г. – Москва. - 2004. – Т. I. – С.136.

Составитель



Ф.Ф. Сайтова

РНБ Русский фонд

2006-4

18630

№ 22 142



Отпечатано с готовых диапозитивов ООО "Принт+"  
Тираж 100 экз. Заказ № 54 450054, г. Уфа, пр. Октября, 71