

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УФИМСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На правах рукописи

ГАРЕЕВ АЗАМАТ РАМИЛЕВИЧ

**КИНЕТИЧЕСКАЯ И СТЕРЕОРЕГУЛИРУЮЩАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА**

02.00 06 – Высокомолекулярные соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук



Уфа – 2005

Работа выполнена в Институте органической химии Уфимского научного Центра РАН.

Научный руководитель:

доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Сигаева Н.Н.

Официальный оппоненты.

доктор химических наук,
профессор
Колесов С.В.

кандидат химических наук,
доцент
Савельева И.Г.

Ведущая организация:

Институт химической физики
им. Н.Н.Семенова РАН
(г. Москва).

Защита состоится 17 февраля 2006 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 в Институте органической химии УНЦ РАН по адресу 450054, Башкортостан, Уфа, проспект Октября, 71

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке УНЦ РАН

Автореферат разослан 17 января 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



Ф А Валеев

2006А
1484

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Установление механизма ионно-координационной полимеризации, с целью синтеза полимеров с заданными параметрами и регулируемые эксплуатационными характеристиками, считается одной из основных задач теории и практики химии высокомолекулярных соединений. В связи с этим возникает необходимость решения ряда проблем, одной из которых является полицентровость ионно-координационных каталитических систем. Разработанный в ИОХ УНЦ РАН метод, основанный на решении обратной задачи формирования ММР, позволяет оценить кинетическую неоднородность активных центров в процессах ионно-координационной полимеризации. Были получены данные о кинетической неоднородности активных центров $Ln-$ и $V-$ содержащих каталитических систем при полимеризации диенов. Для титаносодержащих каталитических систем при полимеризации бутадиена такие данные отсутствуют.

Не менее важной и нерешенной остается задача нахождения распределений активных центров в процессе полимеризации диенов по стереорегулирующей способности. Наличие таких сведений позволило бы вплотную приблизиться к решению вопросов о строении активных центров и механизме ионно-координационной полимеризации. Поэтому представляется актуальным исследование кинетической и стереорегулирующей неоднородности активных центров каталитической системы $TiCl_4 - Al(i-C_4H_9)_3$ при полимеризации бутадиена.

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. Получение распределений по кинетической неоднородности и по стереорегулирующей способности активных центров и установление взаимосвязи между реакционной способностью различных типов активных центров каталитической системы $TiCl_4 - Al(i-C_4H_9)_3$ и стереоспецифичностью их действия при полимеризации бутадиена.

Научная новизна и практическая значимость. Показано, что смешанная микроструктура полибутадиена, синтезированного на каталитической системе $TiCl_4 - Al(i-C_4H_9)_3$ обусловлена неоднородностью активных центров полимеризации бутадиена по стереорегулирующей способности, т. е. наличием

набора активных центров, определено количество их типов и стереоспецифичность их действия.

Показана и обоснована кинетическая неоднородность активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$. Установлено, что для активных центров, формирующих низкомолекулярные фракции полибутадиена, наиболее характерно транс-регулирование растущей макромолекулярной цепи и формирование 1,2-звеньев, тогда как более реакционные центры, ответственные за образование высокомолекулярных фракций, проявляют преимущественно цис-регулирующую способность.

Найденные распределения по кинетической и стереорегулирующей неоднородности необходимы для проведения моделирования процесса полимеризации с целью осуществления целенаправленного синтеза полибутадиена с заданными эксплуатационными характеристиками

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на European Polymer Congress 2005 (Moscow, Russia, 2005); III Всероссийской научно-практической Школе-семинаре «Обратные задачи химии» (г. Бирск, 2003 г.); Конференция молодых ученых УГНТУ «Промышленность, экология» (г. Уфа, 2005 г.).

Публикации по теме. По теме диссертации опубликовано 3 статьи и тезисы трех докладов.

Структура и объем работы Диссертационная работа изложена на 148 страницах машинописного текста, содержит 13 таблиц и 37 рисунков. Состоит из введения, литературного обзора, описания методик эксперимента, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (169 наименования)

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Молекулярные характеристики полибутадиена и кинетическая неоднородность каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$

Полимеризация бутадиена на исследуемой системе характеризуется высокой скоростью, и вплоть до 40% конверсии (рис. 1) имеет место постоянный рост как M_n , так и M_w . Полидисперсность в процессе полимеризации несколько уменьшается, но остается высокой, получаемый полибутадиен характеризуется широким и бимодальным молекулярно-массовым распределением (ММР)

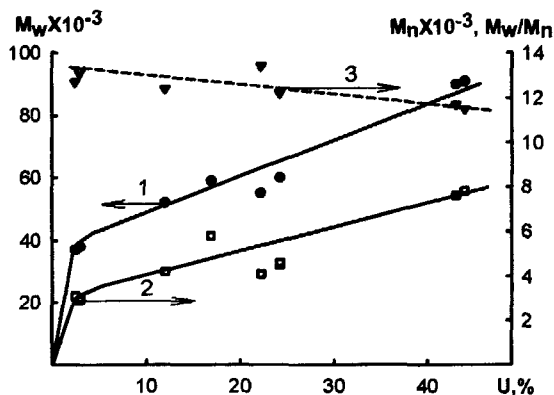


Рис. 1. Зависимости M_w (1), M_n (2) и M_w/M_n (3) полибутадиена от конверсии мономера при полимеризации на каталитической системе $TiCl_4 - Al(i-C_4H_9)_3$.
Условия: толуол, $T_{pm} = 25^\circ C$, $C_m = 2$ моль/л, $Al/Ti = 2,0$; $C_{Ti} = 1,0 \times 10^{-2}$ моль/л

Полагали, что причиной более широкого ММР, по сравнению с теоретически предсказываемым, является наличие нескольких типов активных центров, различающихся кинетическими характеристиками процессов, протекающих с их участием.

Используя метод регуляризации Тихонова, на основе кривых ММР, были рассчитаны кривые распределения по кинетической неоднородности $\Psi(\ln\beta) - \ln M$, $\beta = \Sigma W_0^i / W_p$, где W_0^i и W_p скорости ограничения и роста цепи. Полученные кривые распределения (рис. 2) – полимодальные с хорошо разрешимыми максимумами.

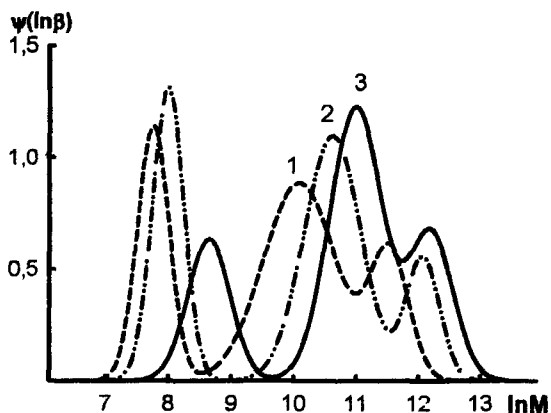


Рис. 2. Кривые распределения по кинетической неоднородности активных центров каталитической системы $TiCl_4 - Al(i-C_4H_9)_3$ при полимеризации бутадиена. Условия: толуол, $25^\circ C$, $Al/Ti = 2,0$, $C_{Ti} = 1,0 \times 10^{-2}$ моль/л, $C_m = 2,0$ моль/л. Конверсия мономера, % 2,5 (1); 22,2 (2), 44 (3)

Факт наличия распределения $\Psi(\ln\beta) - \ln M$ свидетельствует о кинетической неоднородности каталитической системы. Видно (рис. 2), что неоднородность активных центров проявляется уже при небольших степенях конверсии мономера ($U=2,5\%$).

Полагая, что отклонения от максимумов носят статистический характер, кривые $\Psi(\ln\beta) - \ln(M)$ были разбиты на отдельные «гауссовы» функции

Положения максимумов отдельных пиков кривых распределения по кинетической неоднородности только в начальный момент полимеризации несколько смещаются в более высокомолекулярную область, а затем практически остаются без изменений. Это связано с тем, что каждый i -й тип активных центров характеризуется определенными относительными константами скоростей реакции передачи цепи k^t_i/k^t_p

Площадь под каждой «гауссовой функцией» кривой распределения по кинетической неоднородности — S_i , соответствует доле мономера, вступившего в полимеризацию на данном типе активных центров. Таким образом, S_i адекватна кинетической активности, проявляемой данным типом активных центров в реакциях роста и передачи цепи. Изменения кинетической активности в процессе полимеризации каждого типа активных центров раздельно приведены на рис. 3.

Видно, что активные центры, генерирующие самые низкомолекулярные фракции и соответствующие пику № 1, уменьшают свою активность в процессе полимеризации. Активность центров, производящих макромолекулы с молекулярной массой $\sim 6 \times 10^4$ и центров, соответствующих наиболее высокомолекулярной фракции, в процессе полимеризации растет.

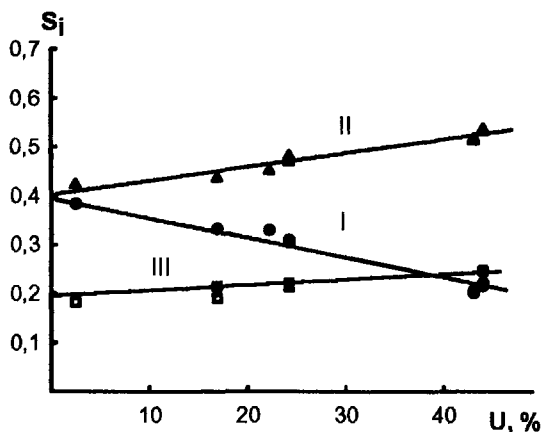


Рис. 3. Конверсионная зависимость кинетической активности центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ при полимеризации бутадиена. Типы активных центров: пик №1 (I), пик №2 (II), пик №3 (III). Условия: толуол, 25°C , $\text{Al/Ti} = 2,0$, $C_{\text{Ti}} = 1,0 \times 10^{-2}$ моль/л, $C_{\text{M}} = 2,0$ моль/л.

Учитывая, что соотношения констант роста и передачи цепи остаются постоянными, изменения кинетической активности отдельных типов активных центров может быть связано только с вариацией концентрации активных центров данного типа. При этом, поскольку общая концентрация активных центров в процессе полимеризации остается постоянной, изменения активности отдельных типов активных центров могут быть обусловлены переходом активных

центров одного типа в другой тип активных центров. Возможно, это происходит в результате протекания процессов более глубокого акилирования.

2. Микроструктура полибутадиена и стереорегулирующая неоднородность каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$

Микроструктура образцов полибутадиена (см. раздел 1) была исследована ИК-спектроскопией. Образцы содержали *цис*-звеньев $\sim 60\%$, *транс*-звеньев $\sim 30\%$ и $\sim 10\%$ 1,2-звеньев. С ростом конверсии мономера происходит незначительное повышение количества 1,4-*цис*-звеньев и уменьшение доли 1,4-*транс*-структур. Содержание 1,2-звеньев остается мало и практически не изменяется с конверсией.

Исследования микроструктуры полибутадиена, проведенные спектральным методом ЯМР C^{13} показали, что в спектрах образцов стереоизомерного полибутадиена имеются сигналы атомов двойных связей различных диадных сочетаний *цис-транс* звеньев 1,4-полимеризации. Исходя из полученных данных содержания диад, проведена количественная оценка микроструктуры полибутадиена. Образцы полибутадиена содержат все четыре типа диад. Таким образом, полибутадиен, синтезированный в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$, является стерическим полиблочным сополимером, макромолекулы которого построены из *цис*-, *транс*-микроблоков, что указывает об отсутствии реакционных центров со строгой стереоселективностью действия.

Для получения распределений по стереорегулирующей способности активных центров образцы полибутадиена, соответствующие различным степеням конверсии мономера, фракционировали. Все выделенные фракции достаточно узкодисперсны ($M_w/M_n \leq 2$), их выход составлял не менее $\sim 96\%$. Для исследованных образцов существует корреляционная зависимость между молекулярными массами (ММ) фракций и их стереорегулярностью.

С ростом ММ фракций наблюдается увеличение содержания в них 1,4-*цис*-звеньев и уменьшение количества 1,4-*транс*-структур, доля 1,2-звеньев незначительна, лишь в области очень низких значений молекулярных масс (менее $\sim 3 \times 10^4$) имеет место некоторое повышение их количества. Все фракции обладают смешанной микроструктурой, и отсутствуют фракции, в которых бы прослеживалась строго 1,4-*цис*- либо 1,4-*транс*-стереорегулярность звеньев макромолекулярных цепей. Такая неоднородность фракций полимера по микроструктуре свидетельствует о наличии в каталитической системе нескольких типов центров, различающихся по стереорегулирующей способности.

Учитывая статистический характер процесса полимеризации и ошибку определения микроструктуры, фракции с близкой степенью стереорегулярности были объединены. Для объединенных фракций построены диаграммы распределения по микроструктуре (рис. 4).

Видно, что имеется три максимума, соответствующие наличию как минимум трех типов активных центров, различающихся по стереорегулирующей способности. Независимо от конверсии мономера выявляются центры, формирующие макромолекулы с содержанием 1,4-*цис*-структур до 75–90%, синтезирующие цепи с долей 1,4-*цис*-звеньев от 50 до 65% и центры, формирующие макромолекулы с низким содержанием 1,4-*цис*-структур – 30–45%. Поскольку содержание 1,2-звеньев остается постоянным, распределения 1,4-*транс*-звеньев являются зеркальным отображением распределения 1,4-*цис*-звеньев

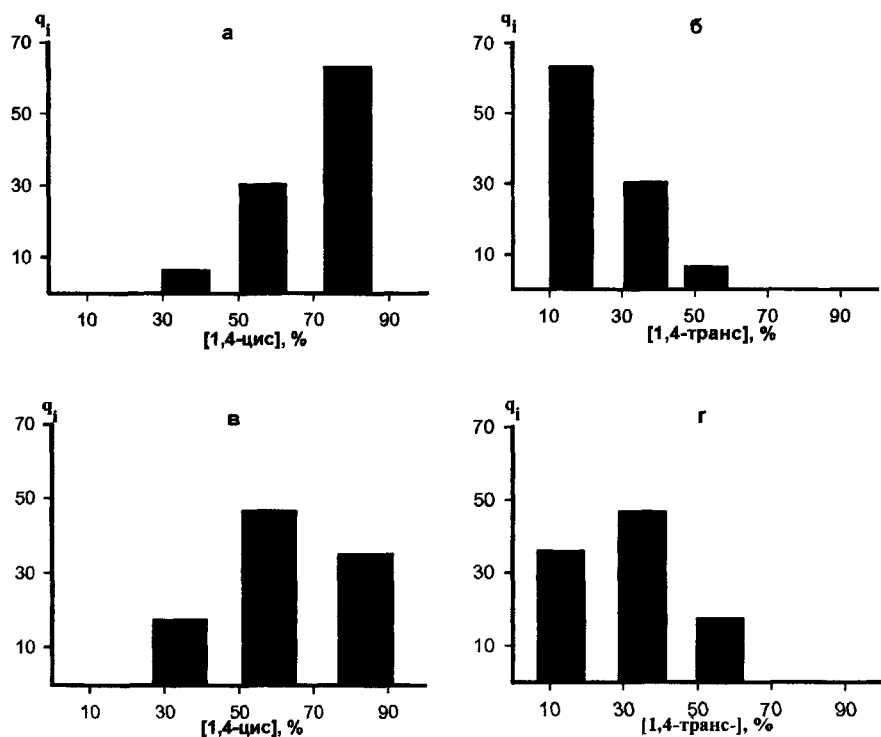


Рис 4 Диаграмма распределения по микроструктуре (содержание 1,4-*цис*- (а, в) и 1,4-*транс*-звеньев (б, г) фракций образцов полибутадиена, полученных на каталитической системе $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ при $\text{Al/Ti} = 2,0$, $T_{\text{пм}} = 25^\circ\text{C}$, $C_{\text{Ti}} = 1,0 \times 10^{-2}$, $C_{\text{M}} = 2,0$ (моль/л), $U = 26\%$ (а, б), 80% (в, г)

Таким образом, полимеризация бутадиена на каталитической системе $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ осуществляется на трех типах активных центров, различающихся по стереорегулирующей способности. Это коррелирует с тремя типами активных центров, проявляющими различную кинетическую активность.

3. Влияние соотношения Al/Ti на молекулярные характеристики полибутадиена и кинетическую неоднородность каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$

При изменении содержания компонентов каталитического комплекса активность каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ изменяется экстремально. Наибольшая скорость полимеризации и выход полибутадиена (ПБ) наблюдаются в области соотношений $\text{Al/Ti} = 1,4 - 1,8$. При тех же соотношениях компонентов катализатора достигается и максимальная ММ полимера. Любое отклонение от данной области соотношений приводит к существенному понижению как выхода полибутадиена, так и его ММ. Полидисперсность образцов высока (M_w/M_n от 5 до 15), и также экстремально зависит от содержания алюминийорганического соединения (АОС). Такие изменения молекулярных характеристик и активности каталитической системы связаны с экстремальной зависимостью содержания соединений трехвалентного титана в каталитической системе при изменении соотношения Al/Ti .

С увеличением концентрации АОС претерпевает значительные изменения и вид кривых ММР полученных образцов (рис. 5).

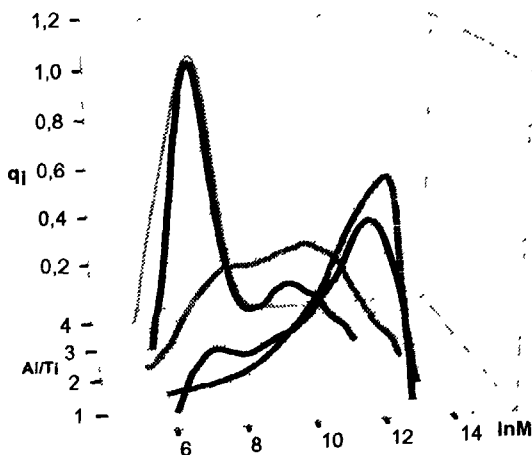


Рис. 5. Кривые ММР образцов полибутадиена, полученных на каталитической системе $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ при мольных соотношениях $\text{Al/Ti} = 1; 1,5; 2,4; 3$ и 4 . Условия: толуол, 25°C , $C_{\text{Ti}} = 1,0 \times 10^{-2}$, $C_{\text{M}} = 2,0$ (моль/л)

Видно, что при эквимолярном соотношении Al/Ti кривая ММР бимодальна и асимметрична с доминирующим максимумом в высокомолекулярной

области. При соотношении Al/Ti , отвечающему максимальной активности катализатора, кривая ММР мономодальна, второй пик, соответствующий более низкомолекулярной фракции, исчезает. При соотношении $Al/Ti = 2,4$ происходит некоторое расширение и смещение кривой ММР в низкомолекулярную область. Дальнейшее увеличение соотношения компонентов катализатора сопровождается уменьшением, а затем практически полной потерей высокомолекулярной фракции при преимущественном формировании низкомолекулярного полибутадиена.

Наблюдаемые изменения вида кривых ММР при варьировании концентрации АОС связаны с различной степенью кинетической неоднородности активных центров системы (рис. 6). Видно, что на всем диапазоне исследованных соотношений Al/Ti каталитическая система $TiCl_4 - Al(i-C_4H_9)_3$ характеризуется набором типов АЦ.

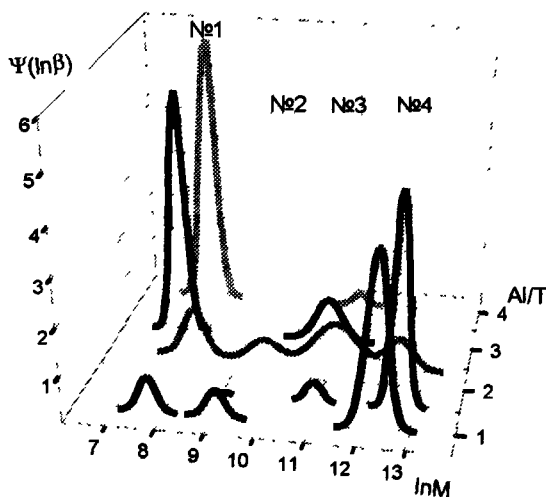


Рис 6. Кривые распределения по кинетической неоднородности активных центров полимеризации бутадиена на каталитической системе $TiCl_4 - Al(i-C_4H_9)_3$ при различных соотношениях Al/Ti . Условия: толуол, $T_{\text{пм}} = 25^\circ\text{C}$, $C_{Tf} = 1,0 \times 10^{-2}$, $C_M = 2$ (моль/л)

При соотношении Al/Ti , соответствующему оптимуму активности каталитической системы, в ней формируется три типа активных центров. Наиболее активным является тип центров, соответствующий на кривых распределений пику № 4, и ответственному за образование наиболее высокомолекулярных фракций полибутадиена. Как уменьшение, так и увеличение концентрации АОС в каталитическом комплексе приводит к появлению нового типа активных центров, на котором формируются макромолекулы с очень низкими ММ (до 2×10^3). Повышение относительного количества $Al(i-C_4H_9)_3$ до $Al/Ti = 3-4$ моль/моль приводит к исчезновению в каталитической системе активных центров, соответствующих пикам № 2 и № 4. В результате остается лишь два типа

активных центров, из которых более существенную роль в реакции роста цепи играет первый тип центров (рис 6, пик № 1), производящих макромолекулы с ММ порядка 2×10^3 .

Положения максимумов каждого из пиков с увеличением концентрации АОС практически не изменяются. Таким образом, для различных типов активных центров характерно формирование макромолекул определенной степени полимеризации. Однако в зависимости от соотношения Al/Ti эти типы могут присутствовать или отсутствовать в каталитической системе. Поскольку соотношение Al/Ti , прежде всего, должно сказаться на ходе реакций восстановления и алкилирования, имеющих место при формировании потенциальных активных центров, уменьшение соотношения Al/Ti приводит к росту содержания соединений четырехвалентного титана в каталитической системе. Отклонение от оптимального в сторону большего значения соотношения Al/Ti приводит к росту содержания соединений двухвалентного титана. Однако и в том, и в другом случае концентрация соединений трехвалентного титана, ответственных в большей степени за каталитическую активность системы, уменьшается. Поэтому появление пика в низкомолекулярной области можно связать с формированием либо двух-, либо четырехвалентных соединений титана. Возможно, как те, так и другие формируют активные комплексы, имеющие разное строение, но проявляющие одинаково низкую активность в реакциях роста цепи.

Кривые зависимости S_p , т.е. кинетической активности отдельных типов активных центров, от соотношения Al/Ti в большинстве случаев имеют экстремальный вид (рис. 7). Это, вероятно, обусловлено влиянием содержания АОС на ход процессов алкилирования и восстановления. Возможно, при увеличении концентрации АОС в системе происходит рост содержания более «алкилированных» типов активных центров. Таким образом, для разных типов активных центров существуют довольно узкие рабочие диапазоны соотношений Al/Ti , при которых наблюдается максимум или минимум их кинетической активности и, соответственно, вклада в процесс роста макромолекулярных цепей.

Видно, что при оптимальных соотношениях Al/Ti (рис. 7) проявляется высокая кинетическая активность центров IV типа, относящихся на кривых распределений по кинетической неоднородности к пикам № 4 (рис 6), и производящих высокомолекулярную фракцию ПБ; при этом влияние на ход полимеризации центров типа № 2 и № 3, синтезирующих более низкомолекулярные фракции полибутадиена, минимально. С увеличением содержания в титановом комплексе АОС до 2,0 моль/моль, активность IV типа центров значительно падает, что также является причиной падения выхода и ММ полимера.

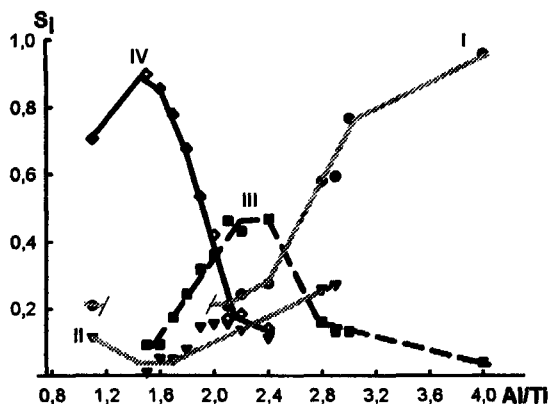


Рис. 7. Изменения кинетической активности различных типов центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ при полимеризации бутадиена в зависимости от соотношения Al/Ti

В области соотношений $\text{Al/Ti} \sim 3,0\text{--}4,0$ в каталитической системе третий тип центров присутствует в очень незначительных количествах, полимеризация протекает в основном на первом типе центров. В результате каталитическая система проявляет низкую активность, а образующийся полимер имеет небольшие значения $\text{MM} (\sim 2 \times 10^3)$.

4. Влияние соотношения Al/Ti на микроструктуру полибутадиена и распределение активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ по стереорегулирующей способности

Варьирование соотношения компонентов каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ существенно сказывается на микроструктуре ПБ (рис. 8). Максимальная *цис*-стереоспецифичность действия каталитической системы, как и ее кинетическая активность, достигается при соотношениях $\text{Al/Ti} = 1,4\text{--}1,8$.

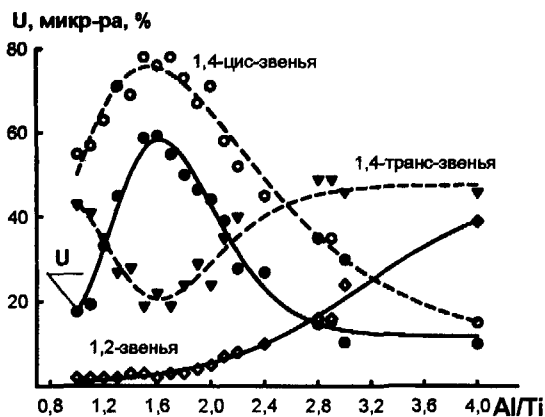


Рис. 8. Зависимость выхода и микроструктуры полибутадиена от мольного соотношения компонентов (Al/Ti) каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$. Условия: толуол, $T_{\text{пм}} = 25^\circ\text{C}$, $C_{\text{Ti}} = 1,0 \times 10^{-2}$, $C_{\text{M}} = 2,0$ (моль/л).

При этом содержание 1,4-*цис*-звеньев составляет 75–78%, 1,4-*транс*-структур – 20%, а доля 1,2-звеньев минимальна (2–3%). Отклонение соотношения Al/Ti от оптимального значения приводит к уменьшению содержания 1,4-*цис*-звеньев и увеличению количества 1,4-*транс*-звеньев. Начиная с соотношения $Al/Ti = 2,8$ содержание 1,4-*транс*-звеньев перестает меняться, достигая ~ 45%, но резко увеличивается доля 1,2-звеньев (~ 35%). Таким образом, микроструктура ПБ, полученного при высоких и малых соотношениях Al/Ti отличается большей неоднородностью.

Наблюдаемые экстремальные зависимости микроструктуры ПБ от относительного количества АОС в катализаторе могут свидетельствовать о неоднородности активных центров каталитической системы не только по кинетической активности, но и по стереорегулирующей способности.

Для подтверждения данного предположения было проведено фракционирование образцов полибутадиена, полученных при мольных соотношениях $Al/Ti = 1,8; 2,0; 2,8$ и $4,0$ (моль/моль).

Во всех случаях выделено 9–13 достаточно узкодисперсных фракций ($M_w/M_n \leq 2,0$), суммарный выход их составляет 96 – 99%. Изменение соотношения Al/Ti не сказывается на корреляционной зависимости между ММ фракций и их стереорегулярностью. Для исследуемых образцов с ростом ММ фракций наблюдается увеличение содержания 1,4-*цис*-звеньев и уменьшение количества 1,4-*транс*-структур. Однако, для образцов, полученных при высоких соотношениях (2,8 и 4,0), характерно более значительное изменение доли 1,2-звеньев.

Построенные на основании данных фракционирования диаграммы распределения фракций по микроструктуре имеют несколько максимумов, соответствующих наличию типов активных центров, различающихся по стереорегулирующей способности. На рис 9 показано распределение 1,4-*цис*-звеньев в образцах ПБ, полученных при разных соотношениях Al/Ti

На диаграммах для образцов, полученных при соотношениях близких к оптимальным значениям (рис 9 – а,б), выделяется 3 максимума, соответствующих наличию типов центров с высокой (~ 60% и ~ 80%) и средней (~ 40%) *цис*-стереорегулирующей способностью. Поскольку содержание 1,2-звеньев изменяется незначительно распределения 1,4-*транс*-звеньев (рис. 10 а, б) являются зеркальным отображением распределения 1,4-*цис*-звеньев (рис 9 а, б)

Таким образом, в системе $TiCl_4 - Al(i-C_4H_9)_3$ при оптимальных (в плане активности) условиях полимеризации бутадиена формируется три типа активных центров, различающихся как по стереоспецифичности действия, так и по

реакционной способности, что, в свою очередь, следует из результатов исследования кинетической неоднородности (рис. 6).

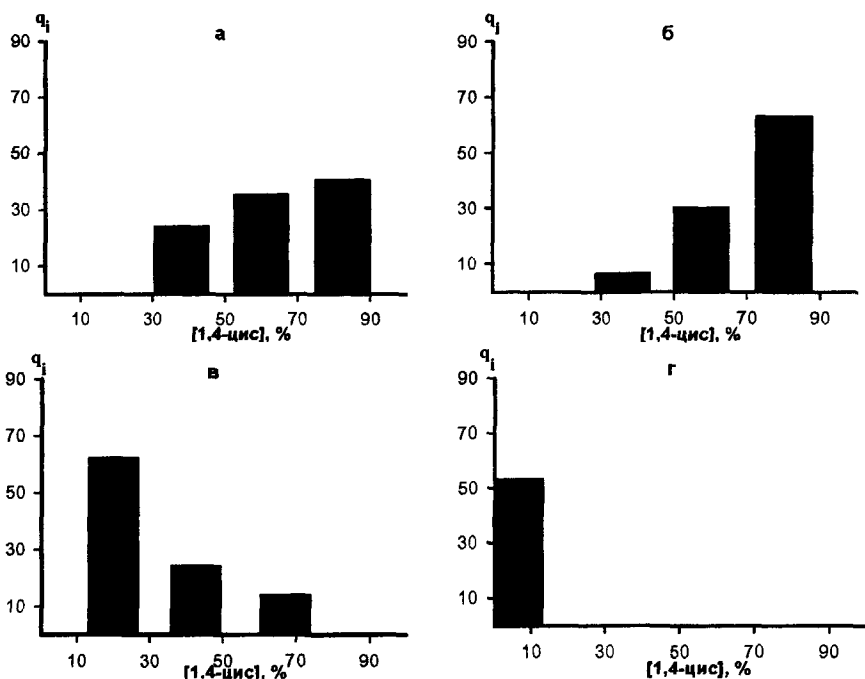


Рис 9 Диаграмма распределения 1,4-*цис*-звеньев фракций образца полибутадиена, полученного на каталитической системе $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ при Al/Ti : 1,8 (а); 2,0 (б); 2,8 (в); 4,0 (г). Условия полимеризации $T = 25^\circ\text{C}$, $C_{\text{Ti}} = 1,0 \times 10^{-2}$, $C_{\text{M}} = 2,0$ (моль/л)

Однако, изменение условий проведения полимеризации оказывает влияние на число формирующихся типов активных центров и приводит к смещению положения максимумов на диаграммах (рис. 9). Так, при увеличении соотношения Al/Ti до 2,8 появляется новый тип центров, формирующих фракцию полимера с низким содержанием *цис*-звеньев ($\sim 12 - 20\%$). Активные центры, на которых формировалась фракция полибутадиена с высокой *цис*-стереорегулярностью (до $\sim 90\%$), исчезают. Дальнейшее повышение концентрации АОС в полимеризационной системе ($\text{Al/Ti} = 4,0$) приводит к полному исчезновению активных центров, формирующих полибутадиен с высокой и средней степенью *цис*-стереорегулярности. В результате, остается только один тип активных центров, производящий макромолекулы с содержанием 1,4-*цис*-структур до 10%.

Поскольку при увеличении соотношения Al/Ti (2,8 и 4,0) происходит более интенсивное изменение содержания 1,2-звеньев, распределения 1,4-*транс*-структур (рис.

10 – в, г) уже не являются зеркальным отображением распределения 1,4-*цис*-звеньев (рис 9 – в, г). На диаграммах выделяются два типа активных центров, на которых также с высокой вероятностью происходит формирование 1,2-звеньев (рис. 11).

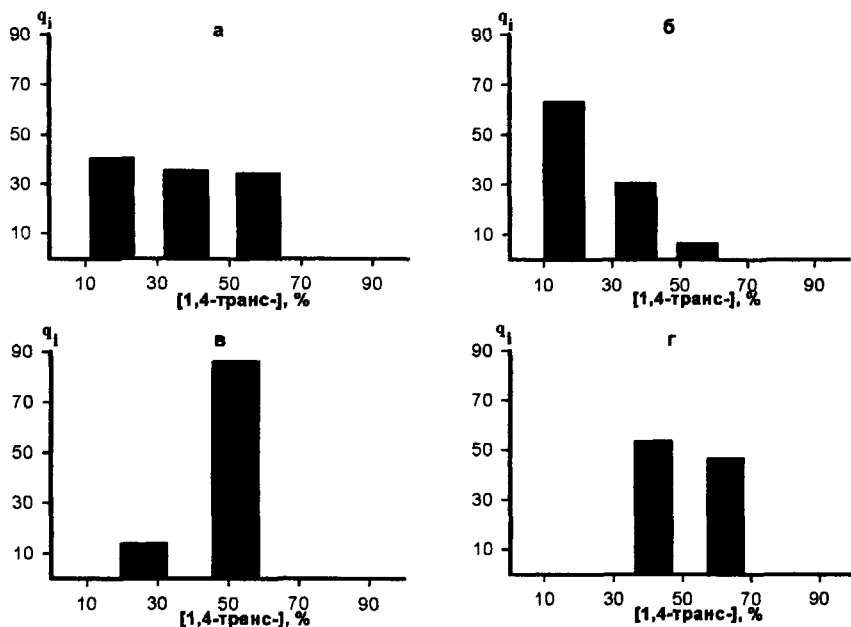


Рис 10. Диаграмма распределения 1,4-*транс*-звеньев фракций образца полибутадиена, полученного на каталитической системе $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ при соотношениях Al/Ti : 1,8 (а), 2,0 (б); 2,8 (в); 4,0 (г). Условия полимеризации $T_{\text{пм}} = 25^\circ\text{C}$, $C_{\text{Ti}} = 1,0 \times 10^{-2}$, $C_{\text{M}} = 2,0$ (моль/л)

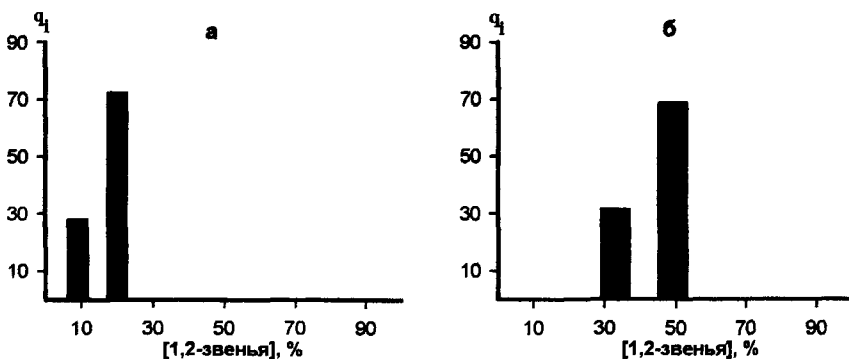


Рис 11. Диаграмма распределения 1,2-звеньев во фракциях образца полибутадиена, полученного на каталитической системе $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ при соотношениях $\text{Al/Ti} = 2,8$ (а) и $\text{Al/Ti} = 4$ (б)

Таким образом, при увеличении соотношения Al/Ti (4,0 моль/моль) выявляются два типа активных центров, один из которых в небольших количествах формирует 1,4-*цис*-звенья, а другой специфичен лишь в отношении формирования 1,4-*транс*- и 1,2-структур. Это также соответствует двум типам активных центров, выделенным на распределении по кинетической неоднородности.

Таблица 1. Типы активных центров, формирующихся в каталитической системе $TiCl_4 - Al(i-C_4H_9)_3$ в зависимости от соотношения Al/Ti

Al/Ti	Тип №	1,4- <i>цис</i> -	1,4- <i>транс</i> -	1,2-звенья
1,8	3	30–45	50–65	~1–5
	2	50–65	35–45	1–5
	1	75–90	10–25	< 2
2	3	30–45	50–65	~ 10
	2	50–65	35–45	5–10
	1	75–90	10–25	3–5
2,8	4	15–25	45–60	~ 20
	3	30–45		5–15
	2	50–65	35–45	
4	5	5–10	35–45	~ 50
	6	–	55–70	30–40

Суммируя полученные результаты, можно заключить, что при варьировании соотношения каталитических компонентов полимеризации бутадиена на системе $TiCl_4 - Al(i-C_4H_9)_3$ образуется до 6 типов активных центров, обладающих различной стереоспецифичностью действия. Активные центры, наиболее специфичные в отношении формирования 1,4-*цис*-звеньев образуются преимущественно при оптимальных (в плане активности) соотношениях (табл. 1, типы № 1 – № 2); центры, формирующие преимущественно 1,4-*транс*-структуры (типы № 3 – № 4), образуются в области соотношений $Al/Ti = 1,8-2,8$, и наконец, низкостереоспецифичные активные центры (типы № 5 – № 6), производящие макромолекулы, с примерно одинаковым содержанием 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев, формируются в системе при четырехкратном избытке АОС.

5. Влияние температуры полимеризации на молекулярные характеристики, кинетическую и стереорегулирующую неоднородность активных центров каталитической системы $TiCl_4 - Al(i-C_4H_9)_3$

Увеличение температуры полимеризации ($T_{\text{пм}}$) приводит к уменьшению молекулярных масс полимера и росту полидисперсности. Только при $T_{\text{пм}} = 25^\circ\text{C}$ выделяется три максимума, соответствующие трем типам актив-

ных центров. При остальных использованных в работе $T_{\text{пм}}$ хорошо различимы четыре максимума, свидетельствующие о наличии в каталитической системе как минимум четырех типов активных центров.

Независимо от температуры полимеризации на диаграммах распределения по стереорегулирующей способности выделяется три максимума, соответствующие типам активных центров с высокой и средней цис-стереоспецифичностью действия.

Таким образом, при температуре полимеризации 25°C количество типов активных центров, обладающих различной кинетической активностью и стереорегулирующей способностью совпадает. Для остальных, использованных в работе $T_{\text{пм}}$, трем типам активных центров, проявляющим различную стереорегулирующую способность, соответствуют четыре типа активных центров, различающихся по кинетической активности.

6. Определение кинетических параметров отдельных типов активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ при полимеризации бутадиена

Решением обратной кинетической задачи заключающейся в поиске минимумов функции соответствия значений M_n и конверсий мономера, полученных экспериментально и расчетным путем, найдены величины констант скоростей отдельных стадий полимеризации бутадиена на системе $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ для каждого типа активных центров. Полученные результаты представлены в табл. 2

7. Сопоставление распределений по кинетической неоднородности с распределениями по стереорегулирующей способности активных центров системы $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$

Из сопоставления величин констант скоростей реакции роста цепи для отдельных типов активных центров (табл. 2) со стереоспецифичностью их действия (табл. 1) следует, что между реакционной и цис-стереорегулирующей способностью активных центров выполняется линейная зависимость $y = 24,5x + 10,5$. Таким образом, чем более реакционен активный центр, тем выше цис-стереоспецифичность его действия. Наглядно это иллюстрирует сравнение полученных распределений по кинетической неоднородности активных центров с данными изменения микроструктуры фракций в брутто-образцах полибутадиена (рис. 12)

Видно, что четвертый тип центров (рис. 12 – а, IV), производящих наиболее высокомолекулярный полимер, синтезирует макромолекулы с наибольшим содержанием 1,4-цис-звеньев (70 – 90%). На третьем типе центров (III) формируются макромолекулы с $\text{MM} \sim 6 \times 10^4$ и содержанием цис-звеньев 50 – 65%. Второй тип активных центров (II) формирует наиболее низкомолекулярные макромолекулы полимера с содержанием до 35% цис-структур, но до 50% транс-звеньев.

Таблица 2. Кинетические параметры отдельных типов активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$. Условия полимеризации: $S_{\text{Ti}} = 1,0 \times 10^{-2}$, $S_{\text{м}} = 2,0$ (моль/л), $\text{Al/Ti} = 2,0$, $U \sim 26 - 30\%$

$T_{\text{пм}}, ^\circ\text{C}$	№ типа АЦ	$S_{\text{а}} \times 10^4$, моль/л	k_p , л/моль·мин	$k_{\text{м}}^0 \times 10^2$, л/моль·мин	$k_{\text{Al}}^0 \times 10^2$, л/моль·мин
5	1	1,54	13,1	1,6	48,1
	2	—	—	—	—
	3	0,15	195	2,3	23,2
	4	0,02	833	0,2	2,1
	Σ	1,76	38,6	1,6	44,6
15	1	1,69	10,1	1,1	55,1
	2	0,19	23,2	1,3	45,2
	3	0,22	213,1	3,5	31,0
	4	0,04	754,0	0,2	1,9
	Σ	2,13	44,5	1,4	51,4
25	1	2,73	13,3	1,3	53,5
	2	0,28	32,6	1,4	50,9
	3	0,42	305,4	3,7	35,3
	4	—	—	—	—
	Σ	3,43	50,4	1,6	60,0
35	1	3,65	11,8	1,2	57,2
	2	0,80	33,8	1,5	52,7
	3	0,68	250,3	3,2	29,6
	4	0,06	760,1	0,2	1,9
	Σ	5,19	55,7	1,4	65,8

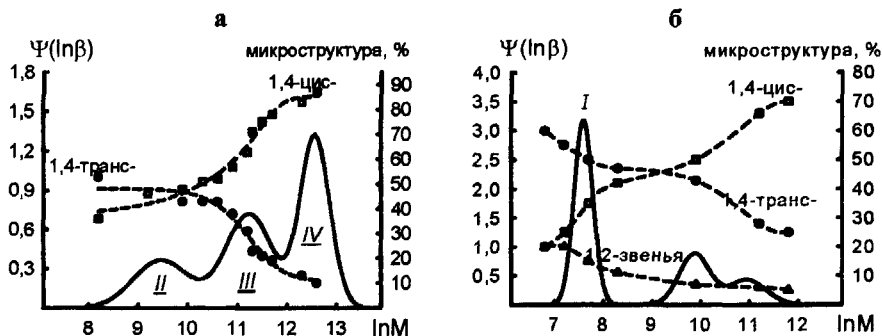


Рис 12. Кривые распределения по кинетической неоднородности активных центров полимеризации бутадиена и зависимость микроструктуры фракций от $\ln M$ полибутадиена, полученного на каталитической системе $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ при $\text{Al/Ti} = 2,0$ (а), $2,8$ (б)

При высоких соотношениях в полимеризацию вступает новый тип центров (рис. 14 – б, I), который генерирует наиболее низкомолекулярные фракции полибутадиена. Видно, что данный тип центров, являющийся преимущественно

транс-регулирующим, с довольно высокой вероятностью (до ~ 20%) формирует и 1,2-структуры

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поскольку максимальное число выявленных типов активных центров, различающихся по кинетической активности – четыре, а по стереорегулирующей способности – шесть, учитывая результаты квантово-химических расчетов, проведенных в лаборатории стереорегулярных полимеров ИОХ УНЦ РАН, можно предположить, что активные центры каталитической системы $TiCl_4 - Al(i-C_4H_9)_3$ различаются по степени алкилирования $TiCl_3$ и содержанию в активных комплексах алюминийорганической компоненты, и могут иметь структуры, изображенные на рис 13 (а – е) Соединение (а) образовано за счет алкилирования одной $Ti - Cl$ связи Структуры (б-д) образуются, при алкилировании двух $Ti - Cl$ связей, однако соединение (в) отличается меньшей степенью комплексообразования с АОС.

В случае, если происходит алкилирование трех $Ti - Cl$ связей, образуются активные центры со структурами (е), отражающие возможность образования монометаллического активного центра

Очевидно, активные центры вида (а), (б) и (г), характеризующиеся одной свободной металл-углеродной σ -связью, по которой идет внедрение мономера, формируют макромолекулы с наибольшими молекулярными массами, в отличие от центров, имеющих несколько σ -связей $Ti-C$, по которым может идти рост полимерной цепи и соответственно образование полимера меньшей ММ (в, д, е). По всей видимости, активным центрам IV типа (рис.6 и 12), формирующих макромолекулы с наибольшими ММ и содержанием 1,4-цис-звеньев (до ~ 90%) соответствуют модель (а) рисунка 13. Модели (б) и (г) по результатам квантово-химического исследования имеют меньшую реакционную способность и цис-стереоспецифичность действия, что позволяет отнести к ним активные центры II и III типов, имеющие соответственно среднюю (50–60%, табл. 1) и более низкую (30–45%) цис-стереорегулирующую способность. Наличие 2-х свободных углеводородных радикалов у атома титана (рис. 13 – в) приводит к возможности атаки мономером активного центра в двух направлениях Возможно, что в этих условиях увеличение длины растущей цепи сопровождается стерическими затруднениями, что вызывает уменьшение реакционная способности и цис-стереоселективности данного типа центров.

Поэтому, модель (в) адекватна I типу активных центров (рис 13), производящих цепи с наименьшими ММ (~ 2000) и содержанием 1,4-цис-звеньев (15–25%, табл. 1) Четырехкратный избыток АОС в каталитическом комплексе сопровожда-

ется более полным алкилированием $TiCl_3$, исчезновением высокостереспецифических типов активных центров и появлением новых низкостереспецифических типов центров.

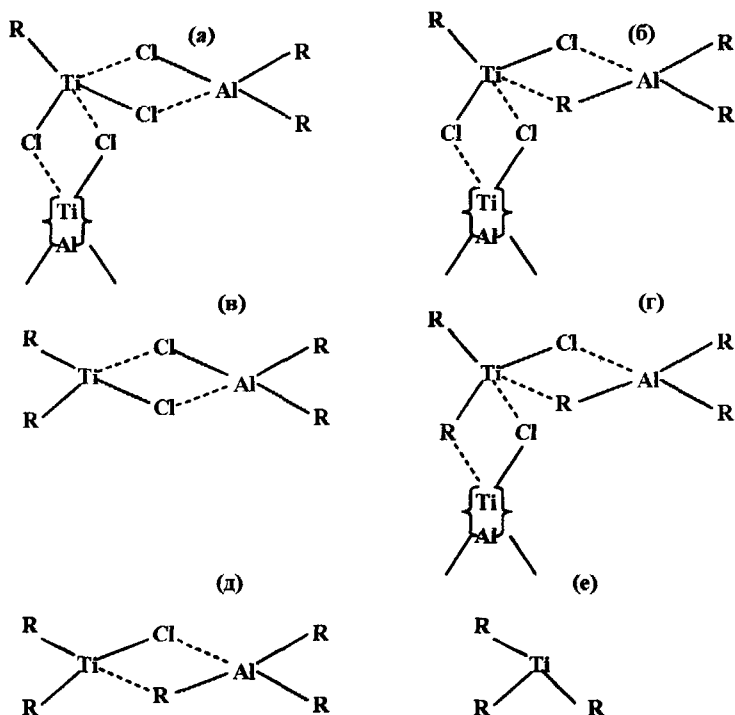


Рис. 13. Типы активных центров, формирующихся на каталитической системе $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$

Таким образом, при соотношениях $Al/Ti = 4$ могут образовываться соединения, соответствующие моделям (д) и (е). При этом, как следует из квантово-химического исследования, структуре (е) вполне соответствует 6-й тип центров (табл. 1), специфичных в отношении формирования лишь 1,4-транс- и 1,2-звеньев.

Таким образом, обоснованы модели строения различных типов центров полимеризации, отличающихся степенью алкилирования и содержанием в каталитическом комплексе алюминийорганического соединения. Предполагается, что активному центру, производящему самые высокомолекулярные фракции полибутадиена, соответствует наименее алкилированный биметаллический центр, в то время как, наиболее низкомолекулярные фракции полимера образуются на монометаллическом активном центре, включающем только алкилированное соединение титана.

ВЫВОДЫ

По результатам исследования активности и стереоспецифичности действия каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ и молекулярных характеристик полибутадиена, полученного при варьировании условий формирования катализаторов и проведения полимеризации, фракционирования образцов полибутадиена, и изучения их молекулярных характеристик и микроструктуры, а также расчета функций распределений по кинетической неоднородности активных центров были сделаны следующие выводы:

1. Впервые показано, что смешанная микроструктура полибутадиена, синтезированного на каталитической системе $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, обусловлена неоднородностью активных центров полимеризации бутадиена по стереорегулирующей способности, то есть набором активных центров, различающихся по стереоспецифичности действия. Полибутадиен, синтезированный в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, является стерическим полиблочным сополимером, макромолекулы которого построены из *цис*- и *транс*-микроблоков, т. е. отсутствуют активные центры со строгой стереоселективностью действия. На всех выявленных типах активных центрах в зависимости от их природы с разной вероятностью формируются как 1,4-*цис*-, 1,4-*транс*-, так и 1,2-структуры.

2. Широкое и бимодальное молекулярно-массовое распределение полибутадиена, полученного на каталитической системе $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, отражает кинетическую неоднородность активных центров, то есть существование в полимеризационной системе нескольких типов активных центров, формирующихся в каталитическом комплексе изначально.

3. Число отдельных типов активных центров, различающихся как по кинетической активности, так и по стереорегулирующей способности определяется варьированием условий проведения полимеризации бутадиена на каталитической системе TiCl_4

$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ конверсией мономера, соотношением Al/Ti , температурой проведения полимеризации. Показано, что в исследованном диапазоне соотношений и температур полимеризации максимальное количество типов активных центров, различающихся по кинетической активности – четыре, а типов центров, проявляющих различную стереоспецифичность – шесть.

4. Установлена связь степени неоднородности активных центров по кинетической активности и стереоспецифичности действия. При соотношении Al/Ti , отвечающему максимальной активности каталитической системы, трем типам активных центров, различающимся по кинетической активности, соответствуют также три типа центров с различной стереорегулирующей способностью.

5. Решением обратной кинетической задачи получены кинетические параметры для отдельных типов активных центров полимеризации бутадиена. Найденно, что реакционная способность (k_p) отдельных типов активных центров и цис-стереоспецифичность их действия связаны уравнением $y = 24,5x + 10,5$. Для активных центров, формирующих низкомолекулярные фракции полибутадиена, наиболее характерно транс-регулирование растущей макромолекулярной цепи и формирование 1,2-звеньев, тогда как более реакционные центры, ответственные за образование высокомолекулярных фракций, проявляют преимущественно цис-регулирующую способность.

Основное содержание работ изложено в публикациях:

1. Гареев А.Р., Сигаева Н.Н., Муллагалиев И.Р., Глухов Е.А., Монаков Ю.Б. *Кинетическая неоднородность и распределение по стереорегулирующей способности активных центров каталитической системы $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ при полимеризации бутадиена.* // Докл. РАН. - 2005. - Т.404, №5. - С. 646-649.
2. Усманов Т.С., Сайтова Ф.Ф., Ионова И.А., Глухов Е.А., Гареев А.Р., Баженков 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. - 2004 - В. Т.46, № 1. - С. 110-115.
3. Усманов Т.С., Гареев А.Р. *О полицентровости циглеровских титансодержащих катализаторов полимеризации бутадиена* // В сб. матер. III Всероссийской научно-практической Школы-семинара «Обратные задачи химии». 29-30 мая 2003г. – Бирск. – 2003. – Выпуск VI11. - С. 123-133.
4. Gareev A R, Sigaeva N N, Mavrodieva L.B, Khrustaleva V.N, Monakov Yu B *The Kinetic and Stereospecific Nonuniformity Distribution of Active Sites in Catalytic System $TiCl_4-Al(C_4H_9)_3$ in Butadien Polymerization.* // Матер. международной конференции «Европейский полимерный конгресс - 2005» - Москва - 2005г – ref 1846 – P1.2-13.
5. Gareev A R, Sigaeva N N, Mavrodieva L B, Khrustaleva V N, Monakov Yu.B. *The Kinetic and Stereospecific Nonuniformity Distribution of Active Sites in Catalytic System $TiCl_4-Al(C_4H_9)_3$ in Butadien Polymerization* // Shot Abstr. «European Polymer Congress – 2005». – June 27 - July 1. – Moscow – 2005 - P 104
6. Гареев А.Р., Сигаева Н.Н. // Кинетическая и стереоспецифическая неоднородность активных центров полимеризации бутадиена на каталитической системе $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$. // Тезисы докладов конференции молодых ученых УГНТУ «Промышленность. Экология. Безопасность». 27 Ноября. – 2005. Уфа. – С. 37.

Соискатель



А. Р. Гареев

ГАРЕЕВ АЗАМАТ РАМИЛЕВИЧ

**КИНЕТИЧЕСКАЯ И СТЕРЕОРЕГУЛИРУЮЩАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА**

02 00 06 – Высокомолекулярные соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Издательская лицензия № 06788 от 01.11.2001 г
ООО «Издательство «Здравоохранение Башкортостана»
450077, РБ, г. Уфа, ул. Ленина, 3, тел/факс (3472) 72-73-50.

Подписано в печать 13.01.2006 г.
Формат 60×84/16. Гарнитура Times New Roman.
Бумага офсетная. Отпечатано на ризографе.
Усл. печ. л. 1,4. Уч.-изд. л. 1,5
Тираж 100. Заказ № 248.

1006A
1484

■ - 1484