

Р. Р. Ибрагимов

К ВОПРОСУ О КИНЕТИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Ключевые слова: транс-1,4-полиизопрен, ванадийсодержащая каталитическая система.

В данной работе показано повышение эффективности каталитической системы трихлорокись ванадия – триизобутилалюминийхлорид, влияние каталитической системы трихлорокись ванадия – триизобутилалюминий-хлорид - хлорсодержащее ароматическое соединение на молекулярные характеристики и молекулярно – массовое распределение полимеров. Рассчитаны константы полимеризации изопрена на каталитической системе трихлорокись ванадия – триизобутилалюминийхлорид.

Keywords: trans-1,4-polyisoprene, vanadium-based catalyst system.

The increase of efficiency of a catalyst system including vanadium trioxychloride – triisobutyl aluminium chloride, the influence of the catalyst system consisting of a vanadium trioxychloride – triisobutyl aluminium chloride on molecular characteristics and weight – molecular distribution of polymers are presented in the work. The constant of isoprene polymerization carried out with that of vanadium trioxychloride – triisobutyl aluminium chloride was calculated.

Введение

Из циглеровских катализаторов транс-полимеризации диенов наиболее подробно в литературе описаны системы на основе соединений ванадия. Они обладают хорошей транс-регулирующей способностью, а при использовании различных приемов активации - и высокой эффективностью. Так, хлориды ванадия в сочетании с алминийорганическим соединением (АОС), независимо от природы используемого диена (бутадиен, изопрен, пиперилен), являются специфичными катализаторами для синтеза полидиенов с высоким содержанием транс-звеньев. Стереоспецифичность хлорсодержащих соединений V при полимеризации как изопрена, так и бутадиена при повышении валентности ванадия уменьшается в ряду $VCl_3 > VCl_4 > VOCl_3$.

В предыдущих работах показано, что при синтезе полидиенов на *цис*-регулирующих катализаторах циглеровского типа, показано, что лигандное окружение сокатализатора и природа непереходного металла могут оказывать существенное влияние на закономерности процесса и свойства образующихся полимерных продуктов [1].

Однако, значительно меньшее количество работ посвящено изучению механизма действия транс-регулирующих катализаторов [2]. Вместе с тем, выявление подобных фактов для систем с разной стереоспецифичностью действия, объяснение причин этих явлений, важно при поиске новых высокоэффективных и модификации известных катализаторов.

Экспериментальная часть

Окситрихлорид ванадия ($VOCl_3$) марки "ХЧ" очищали перегонкой над свежими медными стружками в токе аргона [3]. Содержание основного вещества, определенное титрованием солью Мора в присутствии фенилантраниловой кислоты [4]

составляет не менее 99,9%. $T_{кип}=126,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20}=1.829\text{ г/см}^3$.

Моделирование процессов, происходящих с частицами катализатора в начальный период полимеризации, проводилось при добавлении к каталитическому комплексу расчетного количества мономера (изопрена) в интервале соотношений $[изопрен]/[cV]=0\div 10$ моль/моль. Модифицированные изопреном ванадиевые каталитические комплексы выдерживались в течение 30 мин при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ при постоянном перемешивании.

Определение молекулярных масс и ММР выполнено методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе "Waters". Растворитель - толуол, температура $85\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость элюирования 1 мл/мин. Хроматограф калибровали по полистирольным стандартам с узким ММР ($M_w/M_n=1,1$).

Результаты и их обсуждение

Исследования кинетики полимеризации изопрена на катализаторе $VOCl_3$ -ТИБА, показали, что, независимо от способа его приготовления и концентрации реагентов (в изученном интервале), индукционный период отсутствует. Расчет кинетических параметров процесса проводили по значениям начальных скоростей полимеризации (Таблица 1).

Наибольшие величины M_w имеют образцы, полученные на системе, содержащей ДИБАГ в качестве АОС, а наименьшие - с использованием ДИБАХ. Значения M_n выше для ПИ, синтезированного на $VOCl_3$ - ТИБА затем для комплекса с ДИБАГ и наименьшие M_n имеют полимеры, полученные в присутствии катализатора, содержащего ДИБАХ. В результате, наиболее широкое ММР наблюдалось у образцов полиизопрена (ПИ), образующихся на $VOCl_3$ -ДИБАГ (M_w/M_n достигает 60).

Величина энергии активации реакции роста при синтезе ПИ на комплексе VOCl_3 -ТИБА по данным [4] равняется 38.0 ± 2 кДж/моль.

Таблица 1 - Кинетические параметры полимеризации изопрена на системах VOCl_3 -АОС

АОС	Al/V	Содержание 1,4-транс-звеньев	Константы скорости, л/моль·мин			C _a , % от VOCl_3
			k_p	k_o^M	k_o^{Al}	
ТИБА	1.5	86	48	0.07	0.61	3.2
ТИБА	1.5	90	50	0.08	0.65	5.8
ТИБА	2.0	90	42	0.07	0.60	12.4
ДИБАГ	1.4	91	7	-	-	8.0
ДИБАХ	2.2	95	8	-	-	20.0

Эффект увеличения активности каталитической системы VOCl_3 - ТИБА при ее формировании в присутствии мономера связан, как и в случае полимеризации бутадиена, с повышением числа активных центров (АЦ), а не с изменением их реакционной способности. В случае формирования *in situ* комплекса VOCl_3 - ТИБА, имеет место наибольшая концентрация АЦ. Способ приготовления катализатора мало сказывается на величине k_p в изученных условиях [1-5].

Как и в случае синтеза полибутадиена (ПБ), в присутствии этих же катализаторов при варьировании природы АОС наблюдается одинаковая тенденция в изменении величин констант скоростей реакций роста макромолекул ПИ (понижаются в ряду: ТИБА > ДИБАХ > ДИБАГ). Наибольшая концентрация АЦ наблюдается также при использовании ДИБАХ в качестве АОС (для систем, сформированных *in situ*), из-за его наименьшей восстанавливающей (дезактивирующей) способности по отношению к производному переходного металла.

Влияние соотношения компонентов катализатора на выход и микроструктуру ПИ может иметь несколько причин: во-первых, в реакционной среде может происходить изменение содержания V^{3+} , входящего в состав АЦ. Во-вторых, в результате взаимодействия АОС с VOCl_3 будет меняться потенциальный набор АОС, образующих в сочетании с производными ванадия биметаллические центры полимеризации. Следовательно, в системе могут формироваться АЦ, различающиеся по составу (строению), а следовательно, кинетической активности и возможно, стереорегулирующей способности. Концентрация отдельных типов АЦ и, следовательно, результирующая реакционная

способность каталитической системы будут зависеть от соотношения Al/V. Кроме того, имеет место конкурентная борьба между АОС и диеном за координацию на связи V-C, что должно сказываться на вероятности протекания процессов ограничения цепи.

В литературе имеются патентные данные [4] о повышении активности ванадиевых каталитических систем при полимеризации диенов в случае добавок в катализатор небольших количеств соединений титана.

Зависимость выхода ПИ от количества TiCl_4 , добавляемого к комплексу VOCl_3 -ТИБА при постоянном соотношении Al/V или Al/(V+Ti) имеют экстремальный характер с максимумом при $\text{Ti/V} = 0.3-0.4$. Содержание 1,4-транс-звеньев в ПИ снижается пропорционально соотношению Ti/V , но менее резко во втором случае. При этом количество 3,4-структур в полимере в исследованных условиях практически постоянно (7-8%), изменяется количество 1,4-цис-звеньев при полимеризации изопрена под действием TiCl_4 -ТИБА при полимеризации изопрена [3]. Аналогичная картина наблюдается при синтезе ПИ на комплексе $(\text{VCl}_4 + \text{TiCl}_4)$ -ТИБА [4].

Литература

1. Ахметов И.Г., Сахабутдинов А.Г., Давлетбаева И.М. Влияние полярных добавок на стереоспецифическую полимеризацию бутадиена // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2003. - №1. – С. 319-322.
2. Нехаева Л.А., Фролов В.М., Коноваленко Н.А., Вышинская Л.И., Тихомирова И.Н., Ходжаева В.Л., Шкляр Б.Ф., Антинов Е.М. Стереоспецифическая полимеризация бутадиена с лантаноидными каталитическими системами в сочетании с алюмоксанами и свойства образующихся полимеров // Высокомолек. соед. А. 2003, Т. 45. - №4. - С.540-549.
3. Монаков Ю.Б., Сабиров З.М., Уразбаев В.Н., Ефимов В.Н. Строение координационных комплексов при полимеризации бутадиена под действием лантаноидных цис- и транс-регулирующих активных центров // Высокомолек. соед. Б. 2002. – Т. 44. - №9. – С. 1587-1591.
4. Монаков Ю.Б., Марцина В.Г., Сабиров З.М., Козлов В.Г., Сигаева Н.Н., Рафиков СР. Природа активных центров каталитической системы $\text{VOCl}_3 - \text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ при полимеризации пиперилена // Высокомолек. соед. А. 1991. Т.33.-№11.-С. 2300-2305.
5. Ахметов И.Г., Ахметова Д.Р. Влияние концентрации мономера и катализатора на процесс полимеризации бутадиена / Вестн. Казан. технол. ун-та. - №6. – 2011. – С. 121-126.