

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 альминийорганическим 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%. $T_{кип}=126,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_{420}=1.829\text{ г/см}$. Моделирование процессов, происходящих с частицами катализатора в начальный период полимеризации, проводилось при добавлении к каталитическому комплексу расчетного количества мономера (изопрена) в интервале соотношений $[изопрен]/cV=0\div 10\text{ моль/моль}$. 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	Ca , % от VOCl_3	kp коМ	koAl	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 <i>in situ</i> комплекса VOCl_3 - ТИБА, имеет место наибольшая концентрация АЦ. Способ приготовления катализатора мало сказывается на величине kp 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 <i>in situ</i>), 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 комплекс 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].