

На правах рукописи

МИРГАЛИЕВА ИРИНА РИШАТОВНА

**АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ  
И КИНЕТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ  
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ  $TiCl_4$   
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА**

**02.00.06. Высокмолекулярные соединения**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Уфа-2008

Работа выполнена в Институте органической химии Уфимского научного центра РАН.

Научный руководитель: кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
Глухов Е.А.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор  
Сигаева Н.Н.

доктор химических наук  
Захаров В.П.

Ведущая организация: Башкирский государственный  
университет

Защита состоится 14 ноября 2008г. 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 14 октября 2008г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
доктор химических наук,  
профессор

Ф.А. Валеев.

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Создание катализаторов нового поколения синтеза полимеров с заданными параметрами и регулируемые эксплуатационными характеристиками требует понимания тонких деталей всего процесса полимеризации и выяснения причин, оказывающих влияние на свойства получаемого продукта. Теоретические аспекты реакций полимеризации, протекающих с участием катализаторов Циглера-Натта, до сих пор остаются неясными или дискуссионными, хотя эти катализаторы нашли широкое практическое применение. Наряду с изучением механизма полимеризации и причины стереоспецифического действия катализаторов широко обсуждаются вопросы, связанные с проблемой полицентровости ионно-координационных каталитических систем.

Исследование закономерностей полимеризации бутадиена на каталитической системе  $TiCl_4$  в сочетании с алюминийорганическими соединениями (АОС), количественное описание процесса, анализ молекулярных характеристик полибутадиена, а также исследование кинетической и стереорегулирующей неоднородности активных центров титановой каталитической системы, направленное на теоретическое обоснование механизма полимеризации и практический выход полимера представляется актуальным.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИОХ УНЦ РАН по темам: “Дизайн полимеров с заданными молекулярными характеристиками путем каталитической полимеризации диенов и функциональных циклических мономеров и модификации природных полисахаридов” (№ 01.9.60.001 042), “Кинетическая неоднородность и строение активных центров при стереоспецифической полимеризации диенов” (№ 02-03-33315), “Макрокинетические закономерности формирования активных центров в турбулентном режиме при направленном синтезе стереорегулярных диенов” (№ 05-03-97903) а также Фонда Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ-9342.2006.3, НШ-2186.2008.3).

**Цель работы.** Исследование влияния природы АОС на молекулярные характеристики полибутадиена, кинетическую и стереорегулирующую неоднородности каталитических систем на основе  $TiCl_4$  ионно-координационной полимеризации бутадиена при варьировании условий формирования катализатора и условий полимеризации.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- установление закономерностей формирования молекулярных масс и молекулярно-массовых распределений полибутадиена, синтезируемого на ката-

литических системах, содержащих  $TiCl_4$ , изучение влияния условий формирования каталитической системы и проведения полимеризации на молекулярные характеристики полимера;

- получение распределений по кинетической неоднородности и по стереорегулирующей способности активных центров; определение кинетических параметров каждого типа активных центров в отдельности и их стереоспецифичности действия; изучение их относительного вклада в процессы роста и стереорегулирования полимерной цепи;

- выявление общих закономерностей и специфических особенностей влияния природы компонентов каталитических систем, условий их формирования и условий проведения полимеризации на кинетическую и стереорегулирующую неоднородность титановых каталитических систем ионно-координационной полимеризации бутадиена.

**Научная новизна и практическая значимость.** Изучены молекулярные характеристики полибутадиена, полученного в присутствии титанового катализатора с использованием в качестве сокатализатора ряда алюминийорганических соединений (АОС):  $Al(i-C_4H_9)_3$  (ТИБА),  $AlH(i-C_4H_9)_2$  (ДИБАГ),  $AlCl(i-C_4H_9)_2$  (ДИБАХ). Установлено, что значения молекулярных масс и вид кривых ММР полибутадиена определяются строением алюминийорганической компоненты титанового катализатора, условиями формирования каталитической системы и условиями полимеризации.

Определены основные кинетические параметры полимеризации бутадиена в присутствии титанового катализатора в сочетании с различными АОС. Показана зависимость константы скорости роста от природы алюмоорганической компоненты катализатора.

Обоснована кинетическая неоднородность активных центров каталитической системы  $TiCl_4$ -АОС при полимеризации бутадиена. Установлено, что варьирование условий проведения полимеризации (концентрации мономера и катализатора, соотношения  $Al/Ti$ , природы растворителя, температуры проведения полимеризации) и условий формирования каталитического комплекса определяет число отдельных типов активных центров и их концентрацию.

Найдено, что смешанная микроструктура полибутадиена, синтезированного на каталитической системе  $TiCl_4-AlCl(i-C_4H_9)_2$  обусловлена неоднородностью активных центров полимеризации бутадиена по стереорегулирующей способности, т. е. наличием набора активных центров полимеризации; определено количество типов и стереоспецифичность их действия.

**Апробация работы.** Результаты работы обсуждались на V Всероссийской научной Internet-конференции “Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии” (Уфа, 2006), VI региональной школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых по математике, физике и химии (Уфа, 2006), III международной научно-технической конференции “Инновации и перспективы сервиса” (Уфа, 2006), третьей Санкт - Петербургской конференции молодых ученых с международным участием “Современные проблемы науки о полимерах” (Санкт - Петербург, 2007), XIV международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам “Ломоносов-2007” (Москва, 2007), Всероссийской школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых “Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании. Химия” (Уфа, 2007), XV международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам “Ломоносов-2008” (Москва, 2008), четвертой Санкт - Петербургской конференции молодых ученых с международным участием “Современные проблемы науки о полимерах” (Санкт- Петербург, 2008), международной научно-технической конференции “Китайско-Российское научно-техническое сотрудничество. Наука – образование - инновации” (КНР, Харбин-Санья, 2008).

**Публикации по теме.** По теме диссертации опубликовано 4 статьи и тезисы 11 докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 154 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц и 61 рисунок. Состоит из введения, литературного обзора, описания методик эксперимента, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (146 наименований).

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

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### **1. Влияние природы АОС на молекулярные характеристики полибутадиена и кинетическую неоднородность активных центров каталитических систем на основе $TiCl_4$**

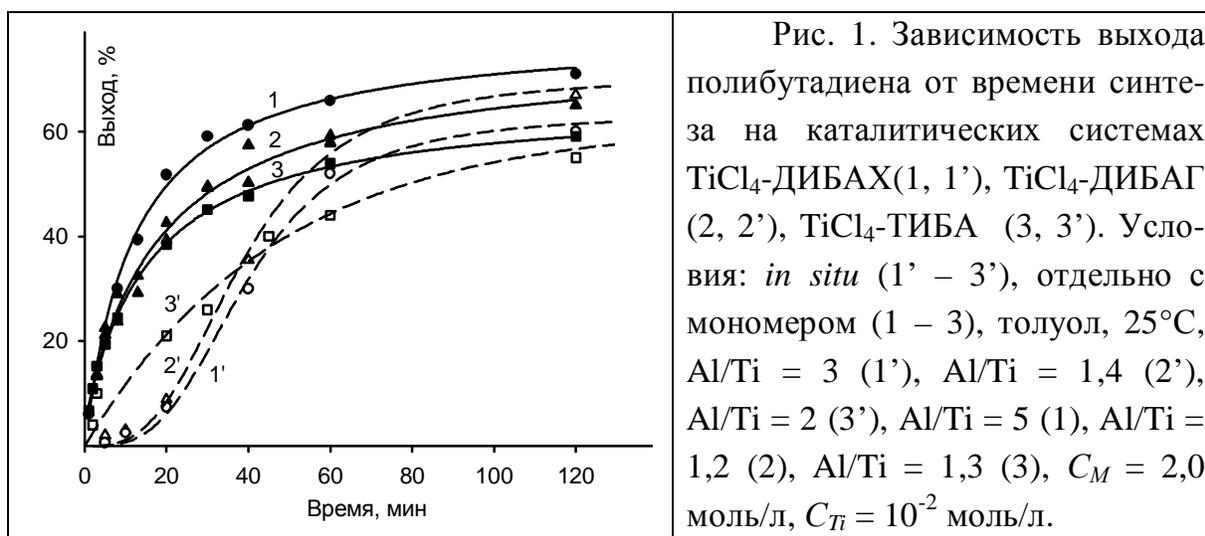
Строение АОС оказывает существенное воздействие на активность титановых каталитических систем в реакции полимеризации, следовательно, и на молекулярные характеристики полидиенов. Влияние природы алюминийорга-

нического соединения на молекулярные характеристики полибутадиена и кинетическую неоднородность титановых каталитических систем изучалось на системах  $\text{TiCl}_4$ -ТИБА,  $\text{TiCl}_4$ -ДИБАГ,  $\text{TiCl}_4$ -ДИБАХ.

Синтез полибутадиена на каталитической системе  $\text{TiCl}_4$ -ТИБА в условиях *in situ* протекает без индукционного периода. В то время как кинетические кривые полимеризации бутадиена на  $\text{TiCl}_4$ -ДИБАГ и  $\text{TiCl}_4$ -ДИБАХ в аналогичных условиях имеют S-образный вид (рис.1). Наличие индукционного периода можно объяснить склонностью исследуемых АОС к ассоциации и полицентровостью исследуемых каталитических систем.

Кинетические кривые полимеризации в условиях предварительно сформированного катализатора, имеют вид, соответствующий процессу с быстрым иницированием, то есть протекают без индукционного периода для всех трех рассматриваемых АОС.

Полимеризация бутадиена на  $\text{TiCl}_4$ -ТИБА,  $\text{TiCl}_4$ -ДИБАХ,  $\text{TiCl}_4$ -ДИБАГ при любом способе их формирования характеризуется первыми порядками по мономеру. Порядок по катализатору в случае полимеризации в присутствии  $\text{TiCl}_4$ -ДИБАХ близок к единице в случае его предварительного формирования, и двум в условиях *in situ* в диапазоне концентраций катализатора от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л. При использовании ДИБАГ, независимо от способа приготовления каталитической системы, порядок по катализатору в аналогичном диапазоне концентраций равен 0,5.



Таким образом, в зависимости от используемого алюминийалкила полимеризация бутадиена на каталитической системе  $\text{TiCl}_4$ -АОС характеризуется различными порядками реакций по катализатору, что также является проявле-

нием различной природы и механизма действия исследуемых АОС. И может быть связано с различной ассоциирующей (диссоциирующей) способностью данных алюминийалкилов.

Косвенным указанием образования различных типов активных центров в системах  $\text{TiCl}_4$ -ДИБАГ,  $\text{TiCl}_4$ -ДИБАХ является также высокая кажущаяся энергия активации процесса полимеризации доходящая до 53 кДж/моль и 69 кДж/моль соответственно по сравнению с 29 кДж/моль в случае синтеза полибутадиена на катализаторе  $\text{TiCl}_4$ -ТИБА.

Природа АОС в значительной мере определяет и молекулярные характеристики полибутадиена. Конверсионные зависимости молекулярных характеристик образующихся полидиенов имеют аналогичный вид для всех трех АОС и типичны для циглеровских каталитических систем (рис. 2).

Исследования показали, что замена в ТИБА одного изобутильного радикала на хлор незначительно влияет на молекулярные характеристики полимера при использовании отдельно сформированного катализатора, например,  $M_w \approx 4 \cdot 10^5$ . В случае же использования в качестве алюмоорганической компоненты ДИБАГ молекулярные массы полибутадиена несколько выше, так  $M_w \approx 7,8 \cdot 10^5$ . Такие изменения при варьировании алюминийалкилов, вероятно, связаны с различными величинами константы реакции передачи цепи на АОС.

Переход от толуола к гептану в полимеризационной системе при полимеризации бутадиена с использованием всех трех АОС сопровождается некоторым повышением значений молекулярных масс (рис. 2).

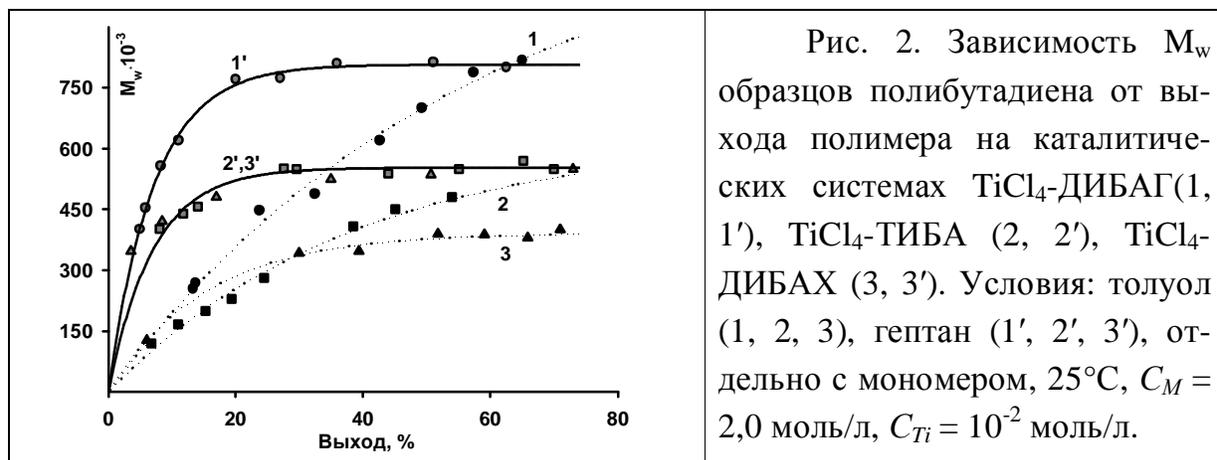


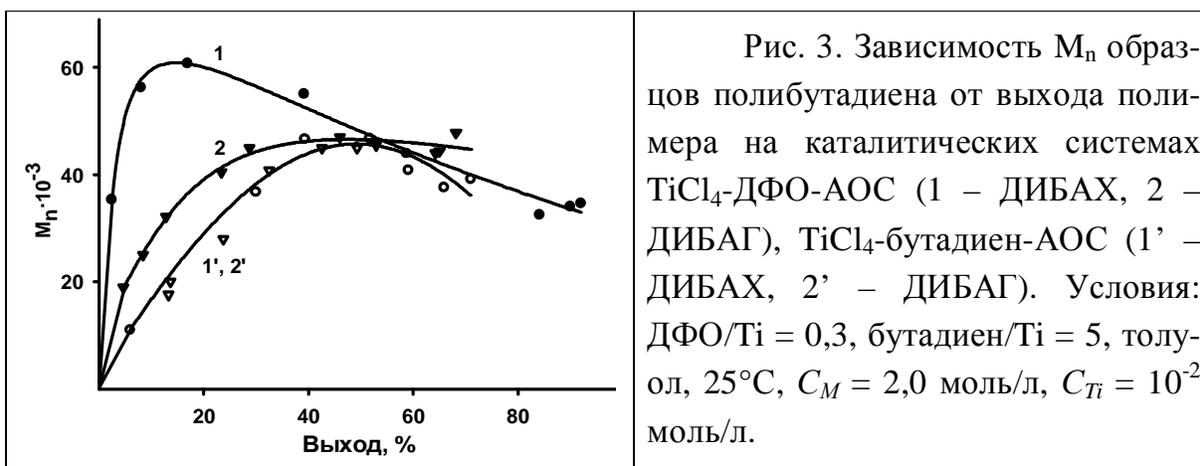
Рис. 2. Зависимость  $M_w$  образцов полибутадиена от выхода полимера на каталитических системах  $\text{TiCl}_4$ -ДИБАГ(1, 1'),  $\text{TiCl}_4$ -ТИБА (2, 2'),  $\text{TiCl}_4$ -ДИБАХ (3, 3'). Условия: толуол (1, 2, 3), гептан (1', 2', 3'), отдельно с мономером, 25°C,  $C_M = 2,0$  моль/л,  $C_{Ti} = 10^{-2}$  моль/л.

Полидисперсность образцов полибутадиена, синтезированных в среде гептана на каталитической системе  $\text{TiCl}_4$ -ДИБАХ, практически не изменяется с конверсией и сравнима со значениями, полученными в толуоле. При полимеризации бутадиена на каталитических системах  $\text{TiCl}_4$ -ДИБАГ и  $\text{TiCl}_4$ -ТИБА зна-

чения полидисперсности несколько выше, особенно в начале полимеризации. С увеличением конверсии мономера сохраняется тенденция снижения полидисперсности, как это имело место при полимеризации в среде толуола.

Было интересно выявить влияние известной модифицирующей добавки – дифенилоксида ( $(C_6H_5)_2O$ ), используемой в промышленности при полимеризации изопрена на титановых каталитических системах, на кинетическую неоднородность катализатора на основе  $TiCl_4$ -АОС.

На рис. 3 представлены зависимости  $M_n$  образцов полибутадиена, синтезированных на  $TiCl_4$ - $(C_6H_5)_2O$ -АОС от конверсии. Введение в катализатор дифенилоксида (ДФО) приводит к росту значений  $M_n$  на начальном участке кинетической кривой, по сравнению с данными, полученными на системе  $TiCl_4$ -бутадиен-АОС (рис. 3).



Природа АОС в титановой каталитической системе оказывает влияние на кинетические параметры процесса полимеризации и содержание активных центров. Наибольшее значение  $k_p$  принимает при полимеризации бутадиена на каталитической системе  $TiCl_4$ -ДИБАГ при предварительном ее формировании (табл.). Наибольшая концентрация активных центров наблюдается при использовании ТИБА в качестве АОС. Введение ДФО, приводит к увеличению констант скоростей реакции роста полимерной цепи ( $k_p$ ), что, по всей видимости, и обуславливает рост молекулярных масс при использовании катализаторов, модифицированных ДФО.

Природа растворителя также оказывает существенное влияние на кинетические параметры процесса полимеризации и содержание активных центров. Так, при полимеризации бутадиена на системе  $TiCl_4$ -ДИБАХ при предварительном ее формировании в гептане  $k_p$  принимает значение 910 л/моль·мин по сравнению с 260 л/моль·мин в случае синтеза полибутадиена в среде толуола,

общая концентрация активных центров при полимеризации в гептане также в три раза меньше, и составляет 0,6 % Ti, что и определяет повышение молекулярных масс.

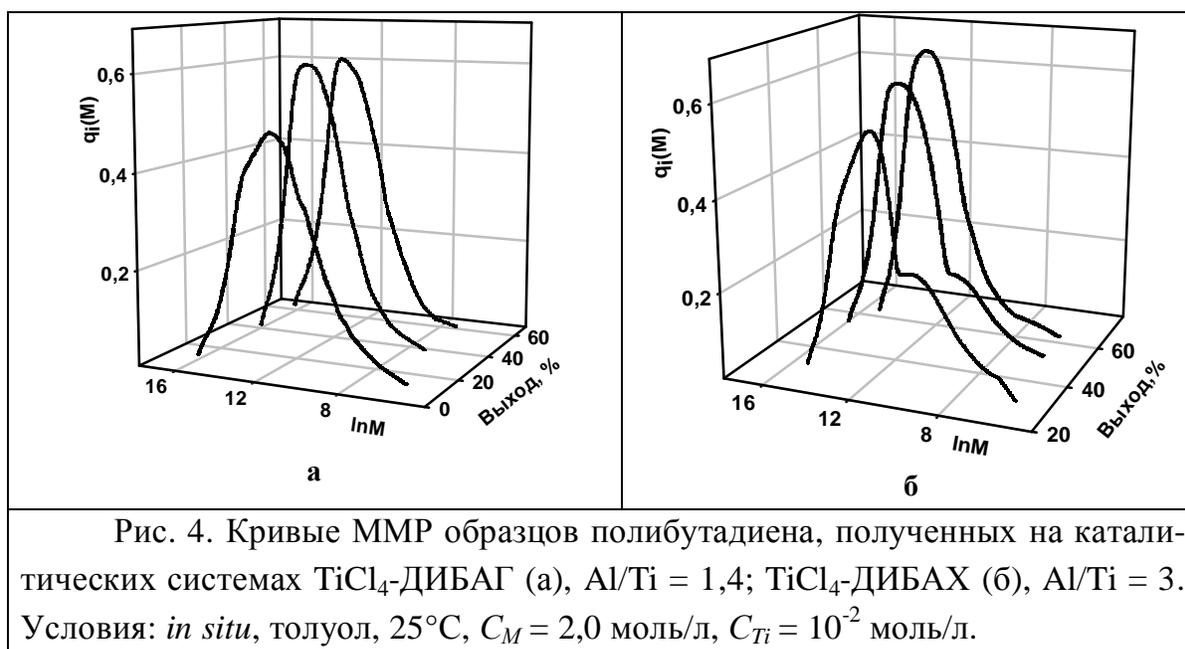
Таблица. Кинетические параметры полимеризации бутадиена на каталитических системах TiCl<sub>4</sub>-АОС. Условия: ДФО/Ti = 0,3, бутадиен/Ti = 5, толуол, 25°C, C<sub>M</sub> = 2,0 моль/л, C<sub>Ti</sub> = 10<sup>-2</sup> моль/л.

Каталитическая система	k <sub>p</sub> ×10 <sup>-2</sup> л/моль·мин	C <sub>a</sub> (% от TiCl <sub>4</sub> )
TiCl <sub>4</sub> -ДФО-ДИБАГ	4,0	1,2
TiCl <sub>4</sub> -бутадиен-ДИБАГ	3,5	1,5
TiCl <sub>4</sub> -ДФО-ДИБАХ	6,6	1,8
TiCl <sub>4</sub> -бутадиен-ДИБАХ	2,7	1,7
TiCl <sub>4</sub> -бутадиен-ДИБАХ	3,0	2,6

Природа АОС, входящего в состав каталитических систем на основе TiCl<sub>4</sub> и метод формирования катализатора влияет и на вид кривых ММР. В случае полимеризации бутадиена на каталитической системе TiCl<sub>4</sub>-ДИБАГ (*in situ*) кривые ММР мономодальны (рис. 4). При использовании ДИБАХ кривые ММР изменяют свой вид в процессе полимеризации: они становятся бимодальными в начальный момент времени (рис. 4), с увеличением конверсии мономера происходит их сужение за счет сокращения низкомолекулярного “хвоста”, то есть доли низкомолекулярных фракций. При формировании катализатора “отдельно с мономером” кривые ММР образцов полидиена становятся мономодальными независимо от используемого при полимеризации АОС.

На основе экспериментально определенных кривых ММР образцов полибутадиена, используя метод регуляризации Тихонова, были получены распределения по кинетической неоднородности каталитических систем TiCl<sub>4</sub>-ДИБАГ, TiCl<sub>4</sub>-ДИБАХ, TiCl<sub>4</sub>-ТИБА в процессе полимеризации бутадиена.

Оказалось, что метод формирования каталитической системы оказывает существенное влияние на проявление кинетической неоднородности. Так, при использовании ДИБАХ кривые распределения по кинетической неоднородности в условиях *in situ* характеризуются наличием как минимум четырех типов активных центров, в случае применения ДИБАГ пяти типов центров, которые производят фракции полимера в следующих диапазонах молекулярных масс: тип № 1 – lnM = 7,1 – 7,8; тип № 2 – lnM = 9,3 – 9,9; тип № 3 – lnM = 11,0 – 11,6; тип № 4 – lnM = 12,8 – 13,5; тип № 5 – lnM = 14,2 – 14,5.



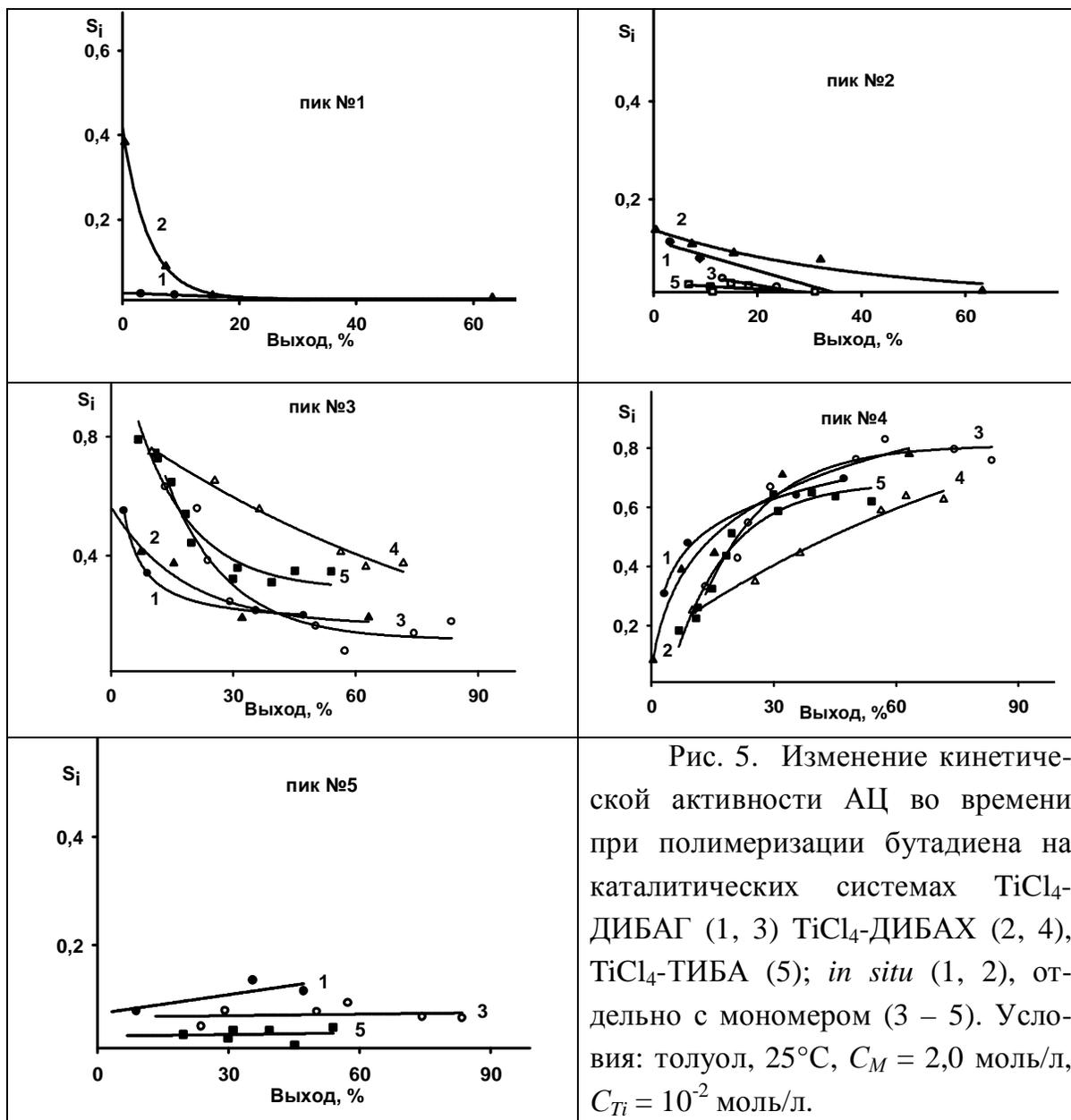
При формировании катализатора отдельно с мономером проявляется четыре максимума при использовании в качестве АОС ДИБАГ и ТИБА, и два в случае применения ДИБАХ.

Таким образом, проведенный анализ кинетической неоднородности титановых каталитических систем показал, что природа алюминийорганического соединения оказывает влияние на число типов активных центров, формирующихся в каталитической системе. Это может свидетельствовать в пользу того, что соединение алюминия входит в состав активного центра.

Активность того или иного типа центра, определяемая площадью под данным максимумом на кривой распределения по кинетической активности, изменяется в процессе полимеризации. Активные центры, генерирующие самые низкомолекулярные фракции, с глубиной конверсии мономера исчезают. Основной синтез макромолекул, по всей видимости, идет на активных центрах, соответствующих пикам № 3 и № 4. Для третьего типа центра полимеризации наблюдается падение активности, для четвертого – рост с насыщением. На титансодержащих каталитических системах в сочетании с ДИБАГ и ТИБА при полимеризации бутадиена проявляется пятый тип центра, причем интенсивность его невысокая (рис 5). Важно отметить, что при использовании рассматриваемых АОС кинетическая активность всех центров хоть и отличается по интенсивности, но аналогичным образом изменяется с конверсией мономера.

В среде гептана кривые распределения по кинетической неоднородности характеризуются наличием как минимум пяти типов АЦ в случае полимеризации на каталитических системах  $\text{TiCl}_4$ -ДИБАГ и  $\text{TiCl}_4$ -ТИБА, и трех типов ак-

тивных центров при полимеризации на системе  $TiCl_4$ -ДИБАХ. Таким образом, природа растворителя также оказывает влияние на кинетическую неоднородность катализатора.



На рис. 6 приведены конверсионные зависимости кинетической активности центров полимеризации, соответствующих их отдельным типам, из которых видно, что ход зависимости кинетической активности различных типов активных центров в среде гептана с конверсией мономера изменился. При малых конверсиях на каталитических системах  $TiCl_4$ -ДИБАГ и  $TiCl_4$ -ТИБА появляется пик № 1, который не наблюдался в толуоле. Пик № 2 для этих же систем более

интенсивен, хотя динамика изменения активности аналогична с картиной, которая имело место в ароматическом растворителе. Если в толуоле пик № 3 имел тенденцию к снижению своей активности с конверсией мономера, а пик № 4 – к росту активности, то в гептане интенсивность их практически не изменяется с увеличением конверсии мономера, либо эти изменения носят незначительный характер. Таким образом, в процессе полимеризации бутадиена в гептане переход одного типа АЦ в другой происходит ограниченно. Для системы  $TiCl_4$ -ДИБАХ в области больших конверсий появляется пик № 5, что не имело место в толуоле, для двух остальных каталитических систем пики, соответствующие этому типу АЦ полимеризации, более активны.

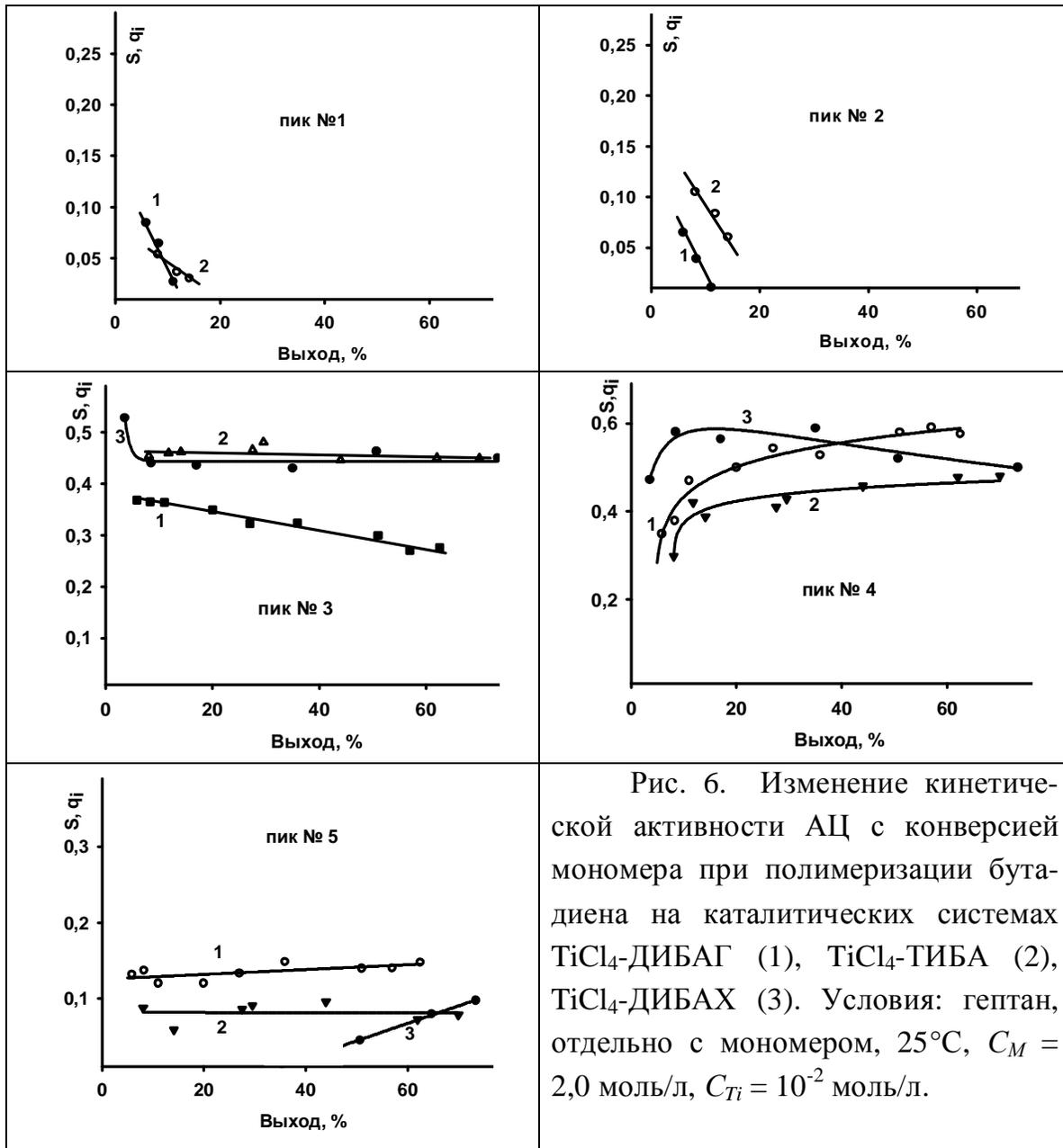
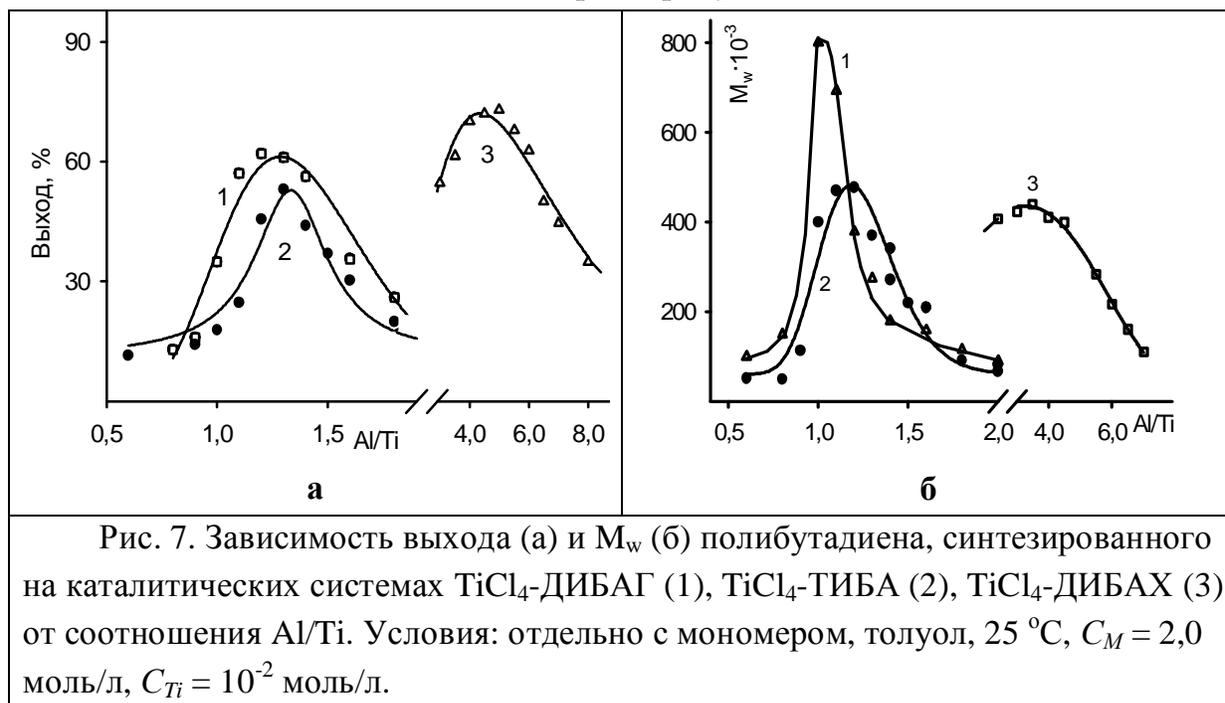


Рис. 6. Изменение кинетической активности АЦ с конверсией мономера при полимеризации бутадиена на каталитических системах  $TiCl_4$ -ДИБАГ (1),  $TiCl_4$ -ТИБА (2),  $TiCl_4$ -ДИБАХ (3). Условия: гептан, отдельно с мономером,  $25^\circ C$ ,  $C_M = 2,0$  моль/л,  $C_{Ti} = 10^{-2}$  моль/л.

## 2. Влияние соотношения Al/Ti на молекулярные характеристики полибутадиена и кинетическую неоднородность каталитических систем на основе TiCl<sub>4</sub>

Влияние природы АОС на проявление кинетической неоднородности катализатора наблюдается также в результате изменения соотношения компонентов каталитической системы. Изучение активности исследуемых каталитических систем, молекулярных характеристик и микроструктуры полибутадиена при варьировании Al/Ti показало экстремальный характер перечисленных зависимостей. Наибольший выход полимера в присутствии каталитических систем



TiCl<sub>4</sub>-ДИБАГ и TiCl<sub>4</sub>-ТИБА в условиях предварительно сформированного катализатора наблюдается при соотношениях АОС/TiCl<sub>4</sub> равных 1,0 – 1,2 и 1,2 – 1,3 соответственно (рис.7а). В случае использования ДИБАХ максимальная активность каталитической системы достигается при больших соотношениях Al/Ti: область оптимальных соотношений составляет 4,5 – 5 (рис.7а). Как видно, каталитическая система, содержащая ДИБАГ проявляет максимальную активность при меньшем содержании сокатализатора в системе, что связывается с большей алкилирующей способностью данного АОС. При использовании ДИБАХ максимальная активность катализатора достигается при большем содержании АОС в системе, что, возможно, связано с его более сильной ассоциирующей способностью по сравнению с двумя другими алюминийалкилами. В области оптимальных соотношений компонентов катализатора достигается и максимальная

молекулярная масса полибутадиена, которая существенно уменьшается при любом отклонении от оптимального соотношения Al/Ti (рис.7б).

С увеличением концентрации АОС в каталитическом комплексе при постоянной концентрации  $TiCl_4$  вид кривых ММР полученных образцов претерпевает значительные изменения. При соотношении  $Al/Ti \geq 2$  для каталитических систем на основе ДИБАГ (рис. 8) и ТИБА проявляется бимодальность кривых ММР. При использовании же ДИБАХ эта зависимость наблюдается при больших соотношениях  $Al/Ti \approx 6 - 8$  (рис. 8).

Используя метод регуляризации Тихонова, на основе кривых ММР, были рассчитаны кривые распределения по кинетической неоднородности, которые в случае полимеризации бутадиена на  $TiCl_4$ -ДИБАГ,  $TiCl_4$ -ТИБА при отдельном формировании катализатора в присутствии мономера характеризуются наличием набора как минимум четырех типов центров полимеризации. В области оптимума соотношений максимальную активность проявляют пики № 4, № 5, синтезирующие макромолекулы с массами порядка  $4,5 \cdot 10^5$  и  $2 \cdot 10^6$ , соответственно, с ростом содержания АОС большую активность проявляют центры полимеризации, соответствующие пику № 3 и формирующие полибутадиен с молекулярной массой  $\sim 10^5$ . С увеличением  $Al/Ti$  преимущественный вклад в процесс начинает проявлять центр, соответствующий пику № 2 (рис. 9).

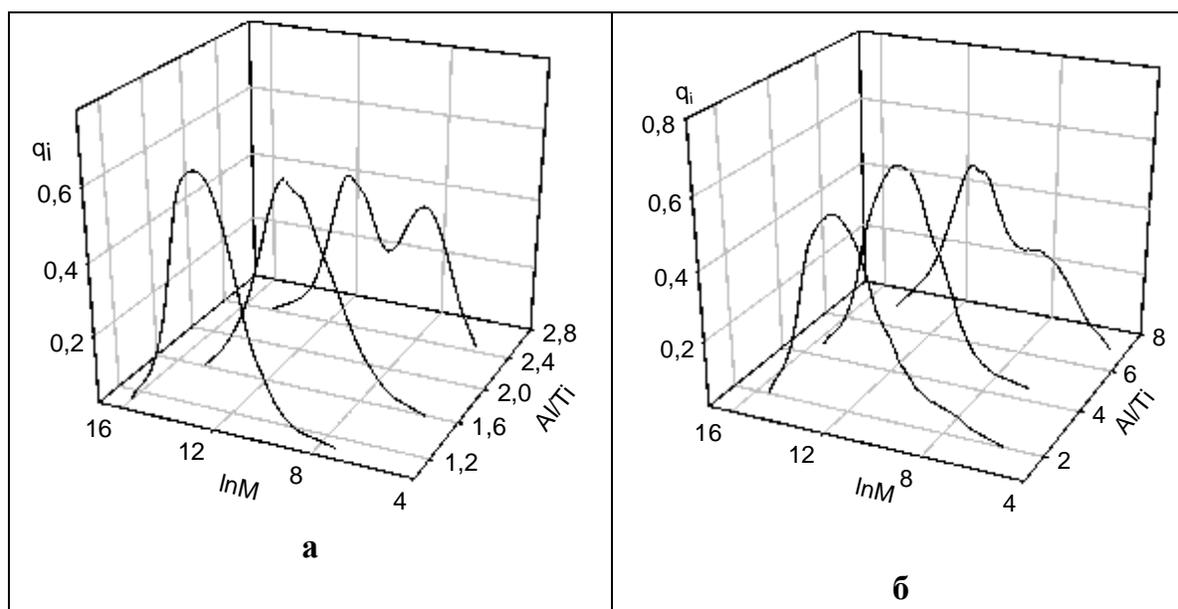
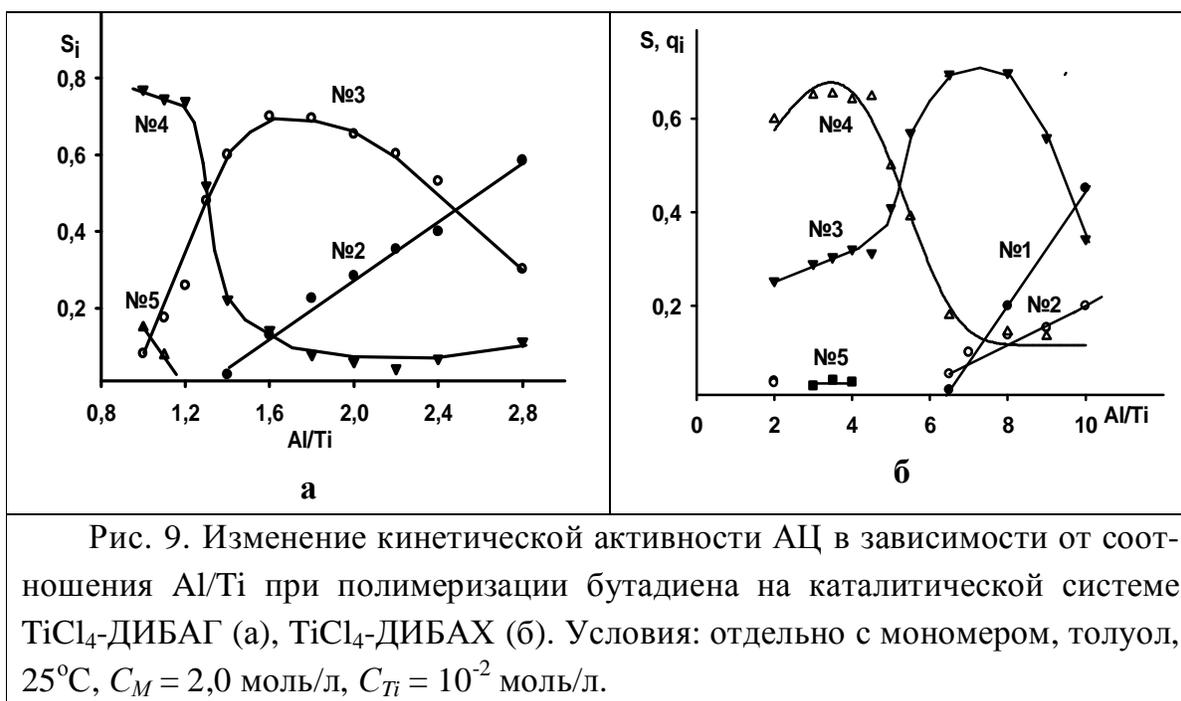


Рис. 8. Кривые ММР образцов полибутадиена, полученных на каталитических системах  $TiCl_4$ -ДИБАГ (а),  $TiCl_4$ -ДИБАХ (б). Условия: отдельно с мономером, толуол,  $25^\circ C$ ,  $C_M = 2,0$  моль/л,  $C_{Ti} = 10^{-2}$  моль/л.



При полимеризации бутадиена на каталитической системе TiCl<sub>4</sub>-ДИБАХ при разных соотношениях компонентов катализатора фигурируют пять типов АЦ. Центры, соответствующие пикам № 1, № 2 начинают проявлять свою активность при соотношениях Al/Ti > 6 (рис. 9). В оптимуме соотношений динамика перераспределения активностей АЦ подобна зависимости, которая имела место при использовании каталитической системы TiCl<sub>4</sub>-ДИБАГ.

Таким образом, в зависимости от соотношения компонентов катализатора в системах образуется различное количество типов активных центров. Это косвенно указывает на то, что алюминийорганическое соединение может непосредственно входить в структуру активного центра, а значит, и “активно” влиять на его функционирование.

### ***3. Влияние концентрации мономера и катализатора на молекулярные характеристики полибутадиена и кинетическую неоднородность каталитических систем на основе TiCl<sub>4</sub>***

Одним из регулирующих параметров молекулярных характеристик полидиенов является концентрация мономера. С увеличением концентрации мономера, молекулярные массы полимеров возрастают независимо от природы АОС и способа приготовления каталитической системы.

Увеличение концентрации катализатора в полимеризационной системе приводит к снижению молекулярных масс. Полидисперсность в случае ТИБА имеет тенденцию к снижению, в остальных случаях изменяется незначительно.

Концентрация мономера и катализатора оказывают влияние на формирование отдельных типов активных центров. Использование различных АОС влияет на характер изменения вероятности процесса передачи цепи на алюминийалкил, при этом каждый тип АЦ реагирует на изменения концентрации мономера и катализатора по-разному.

#### **4. Влияние температуры полимеризации на молекулярные характеристики и кинетическую неоднородность активных центров каталитических систем на основе $TiCl_4$**

Температура проведения полимеризации и температура формирования каталитического комплекса оказывают значительное влияние на формирование молекулярных характеристик полибутадиена.

С ростом температуры полимеризации ход конверсионных зависимостей молекулярных масс не претерпевает существенных изменений. Это свидетельствует об идентичности процессов, протекающих в полимеризационной системе при разных температурах. Однако увеличение температуры полимеризации приводит к уменьшению молекулярных масс (рис. 10).

Влияние температуры полимеризации на полидисперсность носит сложный характер. При  $0^\circ C$  и  $15^\circ C$  полидисперсность в процессе полимеризации уменьшается от 24 до 6. С ростом температуры полимеризации наблюдается обратная картина, полидисперсность растет с конверсией мономера от 4 до 18 (рис. 11).

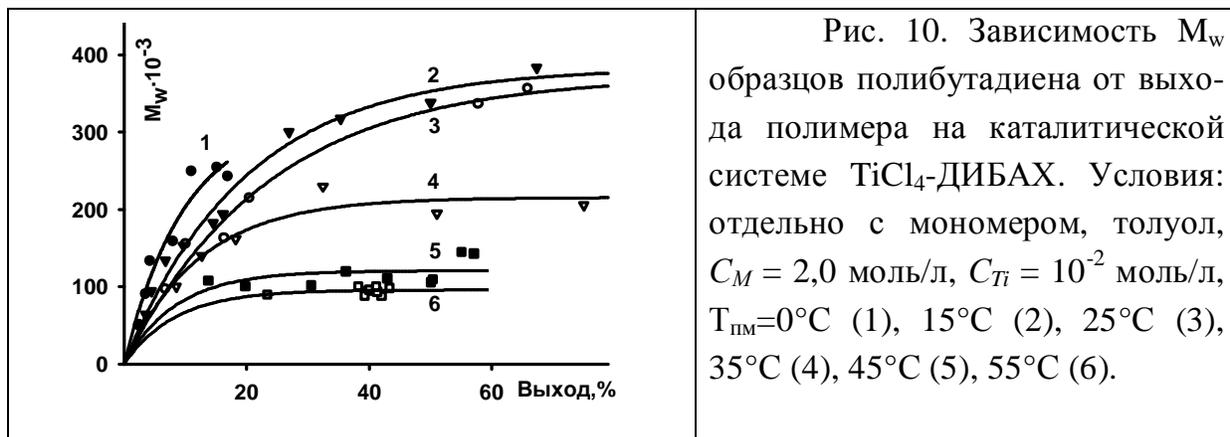
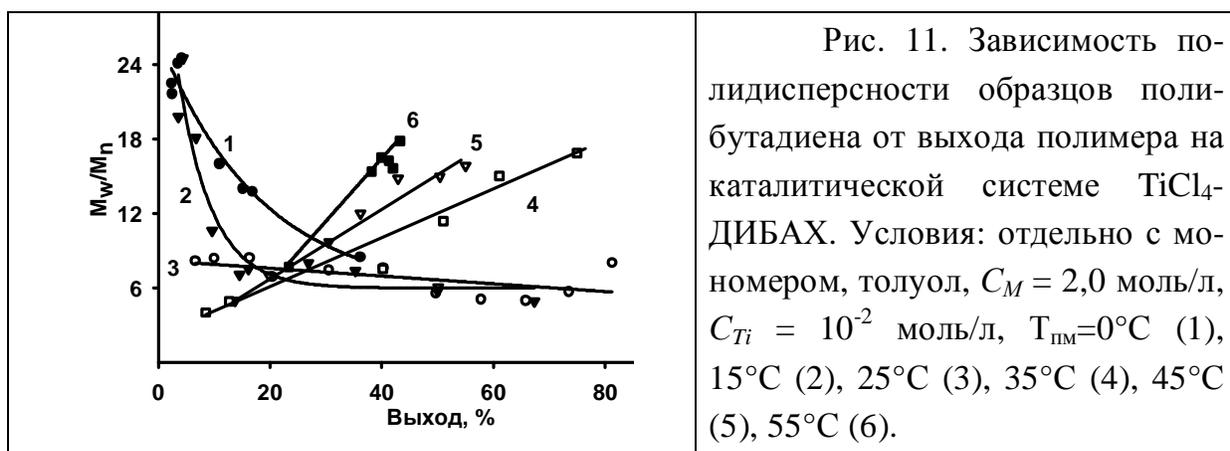
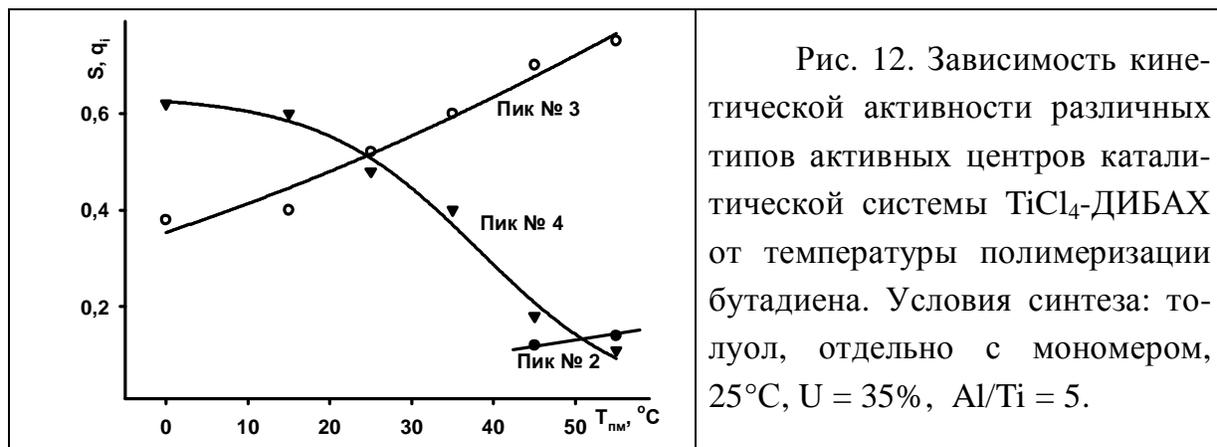


Рис. 10. Зависимость  $M_w$  образцов полибутадиена от выхода полимера на каталитической системе  $TiCl_4$ -ДИБАХ. Условия: отдельно с мономером, толуол,  $C_M = 2,0$  моль/л,  $C_{Ti} = 10^{-2}$  моль/л,  $T_{пм} = 0^\circ C$  (1),  $15^\circ C$  (2),  $25^\circ C$  (3),  $35^\circ C$  (4),  $45^\circ C$  (5),  $55^\circ C$  (6).



Было изучено влияние температуры полимеризации бутадиена на распределение по кинетической неоднородности каталитической системы  $TiCl_4$ -ДИБАХ. В интервале температур  $0 - 35^\circ C$  в системе присутствует два типа АЦ, формирующие высокомолекулярный полибутадиен. С ростом температуры полимеризации появляется еще два типа АЦ в низкомолекулярной области. Тип АЦ № 1 в ходе процесса полимеризации практически не меняет своей активности, тип АЦ № 2 увеличивает активность с конверсией мономера. Аналогичная тенденция выявлена и типа АЦ № 4 в области температур  $0 - 35^\circ C$ , при более высоких температурах данный тип АЦ практически не меняет активности. Для типа АЦ № 3 наблюдается падение активности с течением времени.



Отдельные типы активных центров проявляют различную температурную устойчивость, как это следует из данных рис. 12. Видно, что с ростом температуры полимеризации центры, ответственные за генерацию высокомолекулярных фракций (пик №4), уменьшают свою активность, и проявляют себя центры, формирующих низкомолекулярный полибутадиен. Таким образом, температура полимеризации оказывает влияние, как на число формирующихся типов ак-

тивных центров, так и на проявляемую ими кинетическую активность: активные центры, формирующие высокомолекулярные фракции, обладают меньшей термической устойчивостью, чем активные центры, на которых образуется более низкомолекулярный полимер.

### ***5. Микроструктура полибутадиена и стереорегулирующая неоднородность каталитических систем на основе $TiCl_4$***

Титановые каталитические системы, в частности на основе  $TiCl_4$ , представляют интерес в плане изучения активных центров отличающихся не только реакционной способностью, но и стереоспецифичностью действия, вследствие образования полимера смешанной микроструктуры.

Микроструктура полибутадиена при оптимальных соотношениях  $Al/Ti$  практически не зависит от природы используемого АОС и способа формирования катализатора. Однако определенное влияние на содержание звеньев различной структуры полидиена оказывают варьирование соотношения компонентов исследованных катализаторов, концентрации мономера, катализатора, а также температуры полимеризации. Зависимость микроструктуры образующихся полимеров от соотношения  $Al/Ti$  носит экстремальный характер. Уменьшение температуры полимеризации от  $50^\circ C$  до  $0^\circ C$  приводит к росту содержания 1,4-*цис*-звеньев от 45 до 75 %. Варьирование концентрации катализатора от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л способствует уменьшению 1,4-*цис*-звеньев от 75 до 60 %. Изучение влияния концентрации бутадиена в полимеризационной смеси на микроструктуру цепи показало, что во всех случаях при малой концентрации мономера наблюдается значительное увеличение количества *транс*-звеньев за счет уменьшения количества *цис*-звеньев. Содержание *цис*-звеньев снижается с 74 – 77% до 60 – 65%.

Для получения распределений по стереорегулирующей способности активных центров образцы полибутадиена, синтезированные с использованием  $TiCl_4$ -ДИБАХ при варьировании соотношения  $Al/Ti$ , фракционировали по молекулярной массе. Существует корреляционная зависимость между молекулярными массами фракций и их стереорегулярностью. Наглядно это демонстрирует график зависимости микроструктуры фракций от их молекулярных масс (рис. 13).

Видно, что для исследуемых образцов с ростом молекулярной массы их фракций наблюдается увеличение содержания в них 1,4-*цис*-звеньев и уменьшение количества 1,4-*транс*-структур, доля 1,2-звеньев изменяется незначительно.

Особенно существенные изменения в микроструктуре полибутадиена наблюдаются в области низких значений молекулярных масс (менее  $\sim 10^5$ ). В этой области имеет место и некоторое повышение доли 1,2-звеньев.



Сопоставление полученных распределений по кинетической неоднородности активных центров с данными изменения микроструктуры фракций для исследованных в работе образцов полибутадиена, полученного на системе  $TiCl_4$ -ДИБАХ, показало, что чем более реакционен АЦ, тем выше его цис-стереоспецифичность действия. Так, при соотношении  $Al/Ti = 5$  (рис. 14а), близком к максимальной активности каталитической системы, следует, что четвертый тип центров, производящих наиболее высокомолекулярный полимер,

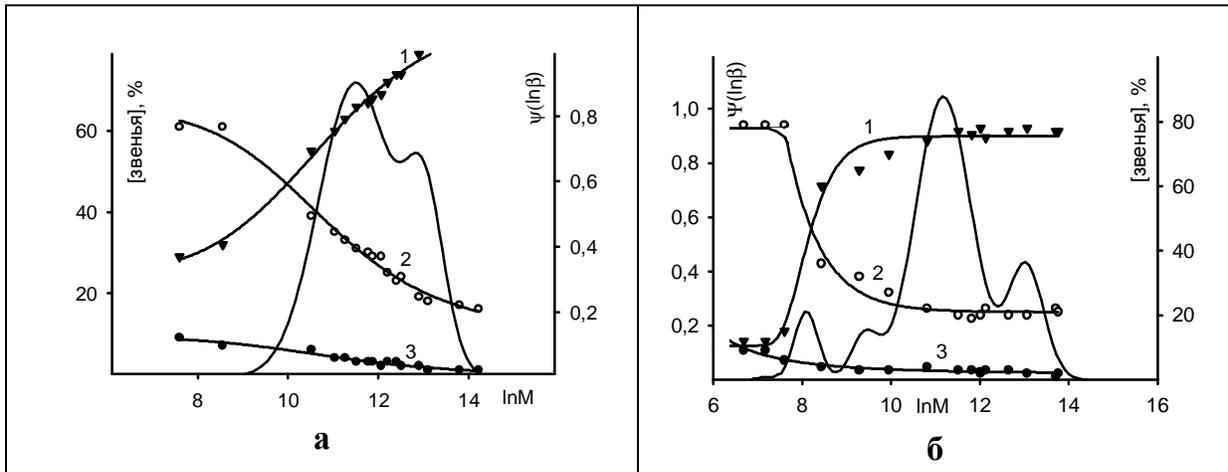


Рис. 14. Кривые распределения по кинетической неоднородности активных центров  $\Psi(\ln\beta) - \ln M$  и зависимости микроструктуры фракций от  $\ln M$  образцов полибутадиена, полученных на каталитической системы  $TiCl_4$  – ДИБАХ при соотношениях:  $Al/Ti = 5$ (а),  $Al/Ti = 6,5$  (б). 1 – 1,4-цис, 2 – 1,4-транс, 3 – 1,2-звенья. Условия полимеризации: 25°C,  $C_{Ti} = 1,0 \times 10^{-2}$ ,  $C_M = 2,0$  (моль/л).

синтезирует макромолекулы с большим содержанием 1,4-*цис*-звеньев (75 – 85 %). На третьем типе центров формируются макромолекулы с молекулярной массой  $\sim 10^5$  и содержанием *цис*-звеньев 55 – 65 %.

Увеличение концентрации алюминийорганического соединения в каталитической системе (рис. 14б) вызывает перераспределение кинетической активности ( $k_p \cdot C_a$ ) между отдельными типами активных центров. Большую кинетическую активность начинают проявлять центры, формирующие низкомолекулярный полимер. Так, при соотношении  $Al/Ti = 6,5$  появляется тип центров, формирующий фракцию с еще более низкой молекулярной массой ( $\sim 2 \cdot 10^3$ ), в которой преобладает содержание 1,4-*транс*-структур.

Таким образом, для активных центров, формирующих низкомолекулярные фракции полибутадиена наиболее характерно *транс*-регулирование растущей макромолекулярной цепи и формирование 1,2-звеньев, тогда как центры, ответственные за образование высокомолекулярных фракций проявляют преимущественно *цис*-регулирующую способность.

### **Заключение**

Анализ экспериментальных данных по изучению кинетических и молекулярных характеристик полибутадиена, полученного на каталитической системе  $TiCl_4$ -АОС, свидетельствует о неоднозначном характере их зависимостей от природы компонентов каталитической системы, условий приготовления катализатора и условий проведения полимеризации.

Причиной проявления ионно-координационными системами кинетической неоднородности является наличие нескольких типов активных центров, различающихся по строению. Выявленные два типа активных центров для системы  $TiCl_4$ -ДИБАХ и четыре типа центров для систем  $TiCl_4$ -ТИБА и  $TiCl_4$ -ДИБАГ указывают на вероятное различие в строении активных центров, возможно, за счет различной степени алкилирования переходного металла, а также вхождения в состав каталитических комплексов различных фрагментов АОС, т.е. образования различных мостичных связей между титаном и алюминием. Таким образом, проведенные в работе исследования в сочетании с имеющимся в литературе материалом свидетельствуют об активном участии АОС как в формировании, так и функционировании активных центров в каталитической системе  $TiCl_4$ -АОС.

Учитывая результаты исследований кинетической неоднородности титановых каталитических систем при полимеризации изопрена, приведенные в работе [Сайтова Ф.Ф. Кинетическая неоднородность активных центров полиме-

ризации ванадиевых и титановых каталитических систем и молекулярные характеристики полиизопрена // Диссертация на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. – 2005. – 138 с.], можно отметить проявление экстремальных зависимостей молекулярных масс и активности от соотношения Al/Ti, первый порядок по мономеру, аналогичный ход зависимостей кинетической активности различных типов АЦ с конверсией мономера, что подтверждает не единичный характер представленных зависимостей, а общую тенденцию, характерную для титановых каталитических систем.

Проведенные в работе исследования в сочетании с имеющимися литературными данными свидетельствуют об активном участии мономера в образовании и функционировании АЦ, на что указывает зависимость микроструктуры, молекулярных масс полимера, кинетической неоднородности одной и той же каталитической системы в идентичных условиях от природы мономера. Так в работе [Саитова Ф.Ф. Кинетическая неоднородность активных центров полимеризации ванадиевых и титановых каталитических систем и молекулярные характеристики полиизопрена // Диссертация на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. – 2005. – 138 с.] показано, что полиизопрен, полученный на каталитической системе  $TiCl_4$ -АОС, отличается более высокими значениями молекулярных масс и более низкими значениями полидисперсности по сравнению полибутадиеном, синтезированным на данном катализаторе. Кривые распределения по кинетической неоднородности характеризуются наличием двух типов АЦ при полимеризации изопрена на данной каталитической системе для всех трех АОС, в то время как кривые распределения по кинетической неоднородности при полимеризации бутадиена на каталитических системах, содержащих ДИБАГ и ТИБА, характеризуются наличием четырех типов АЦ. Кроме того, известно, что исследуемая каталитическая система является промышленной при получении *цис*-изопренового каучука, в то время как в случае полимеризации бутадиена образуется полимер смешанной микроструктуры.

Влияние условий полимеризации и состава реакционной среды на число типов АЦ является важнейшей особенностью каталитической полимеризации, в значительной степени, определяющей кинетику процесса. Таким образом, полученные данные о влиянии состава катализаторов и условий полимеризации на число типов АЦ и величину константы скорости роста являются экспериментальной основой для анализа кинетических данных и для обсуждения вопросов о составе АЦ и механизме реакции роста.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что стереоспецифичность каталитических систем на основе  $TiCl_4$ -АОС не зависит от природы использованных алюминийорганических соединений ( $Al(i-C_4H_9)_3$ ,  $AlH(i-C_4H_9)_2$ ,  $AlCl(i-C_4H_9)_2$ ). Показано, что природа АОС оказывает влияние на значения кинетических параметров для отдельных типов активных центров и характер распределения по кинетической неоднородности центров полимеризации системы  $TiCl_4$ -АОС. Это объясняется влиянием АОС на электронные параметры, доступность и стабильность связей  $Ti - C$ , по которым происходит координация и последующее внедрение в полимерную цепь молекул бутадиена на биметаллическом активном центре, а также с процессами ассоциации (диссоциации).

2. Обнаружено, что значения молекулярных масс и вид кривых ММР полибутадиена определяются строением алюминийорганической компоненты титанового катализатора при прочих равных условиях. Установлен следующий ряд активности по влиянию строения АОС на молекулярные характеристики полимера: ДИБАГ > ТИБА > ДИБАХ.

3. Установлено, что варьирование условий проведения полимеризации (концентрации мономера и катализатора, соотношения  $Al/Ti$ , природы растворителя, температуры проведения полимеризации) определяет число отдельных типов активных центров и их концентрацию. Увеличение температуры полимеризации и концентрации катализатора способствует снижению молекулярных масс. Рост концентрации мономера и замена ароматического растворителя на алифатический (толуола на гептан) приводит к увеличению молекулярных масс, независимо от используемого АОС.

4. Отмечено заметное влияние концентрации мономера, катализатора, а также температуры полимеризации на стереоспецифичность действия изученных титановых каталитических систем при полимеризации бутадиена с использованием всех исследованных АОС. Имеет место повышение содержания *транс*-структур в полимере с ростом температуры полимеризации, концентрации катализатора, и уменьшением концентрации мономера.

5. Выявлено влияние метода формирования каталитической системы на величины молекулярных масс и проявление кинетической неоднородности исследуемых каталитических систем. Отмечается, что модификация каталитических систем  $TiCl_4$ -АОС добавками кислородсодержащего электронодонора, в частности, ДФО, повышает реакционную способность активных центров, не оказывая влияния на их концентрацию и стереоспецифичность действия катализаторов.

6. Показано, что смешанная микроструктура полибутадиена, синтезированного на каталитической системе  $\text{TiCl}_4$ -ДИБАХ, обусловлена неоднородностью активных центров полимеризации бутадиена по стереорегулирующей способности, то есть набором активных центров, различающихся по стереоспецифичности их 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. Для активных центров, формирующих низкомолекулярные фракции полибутадиена, наиболее характерно *транс*-регулирование растущей макромолекулярной цепи и формирование 1,2-звеньев, тогда как более реакционноспособные центры, ответственные за образование высокомолекулярных фракций, проявляют преимущественно *цис*-регулирующую способность.

7. Показано, что изменение природы АОС, условий формирования каталитической системы и условий полимеризации приводят к изменению кинетической неоднородности, что позволяет регулировать молекулярные характеристики свойства полибутадиена.

#### Основное содержание работ изложено в публикациях:

1. Миргалиева И.Р., Муллагалиев И.Р., Гареев А.Р., Глухов Е.А., Монаков Ю.Б. Закономерности полимеризации бутадиена на каталитической системе  $\text{TiCl}_4$ - $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$  // Вестник Башкирского университета. – 2007. – Т.12, № 3. – С. 26 – 28.
2. Миргалиева И.Р., Муллагалиев И.Р., Глухов Е.А., Ионова И.А., Монаков Ю.Б. Закономерности полимеризации бутадиена на системе  $\text{TiCl}_4$ -диизобутилалюминийхлорид // Вестник Башкирского университета. – 2007. – Т. 12, № 4. – С. 30 – 32.
3. Гареев А.Р., Муллагалиев И.Р., Глухов Е.А., Миргалиева И.Р., Монаков Ю.Б. Стереорегулирующая и кинетическая неоднородности активных центров каталитической системы  $\text{TiCl}_4$ - $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$  при полимеризации бутадиена // Бутлеровские сообщения. – 2007. – Т. 11, № 3. – С. 1 – 9.
4. Миргалиева И.Р., Муллагалиев И.Р., Глухов Е.А., Монаков Ю.Б. Кинетическая неоднородность активных центров при полимеризации бутадиена на титансодержащих катализаторах // Известия высших учебных заведений. Серия химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51, № 6. – С. 72 – 75.
5. Гареев А.Р., Муллагалиев И.Р., Глухов Е.А., Миргалиева И.Р., Монаков Ю.Б. Синергизм кинетической и стереорегулирующей неоднородности каталитической системы  $\text{TiCl}_4$ - $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$  при полимеризации бутадиена // Материа-

- лы V Всероссийской научной Internet-конференции “Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии”, Уфа, 20 – 30 октября, 2006. – С. 35 – 36.
6. Миргалиева И.Р., Муллагалиев И.Р., Гареев А.Р., Глухов Е.А., Монаков Ю.Б. Особенности полимеризации бутадиена на каталитической системе  $TiCl_4-AlH(i-C_4H_9)_2$  // Материалы V Всероссийской научной Internet-конференции “Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии”, Уфа, 20 – 30 октября, 2006. – С. 39.
  7. Миргалиева И.Р., Муллагалиев И.Р., Гареев А.Р., Глухов Е.А., Монаков Ю.Б. Кинетические параметры синтеза полибутадиена на системе  $TiCl_4$ -диизобутилалюминийгидрид // В сб. тезисов докладов VI региональной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых по математике, физике и химии”, Уфа, 26 – 27 октября, 2006. – С. 203.
  8. Гареев А.Р., Глухов Е.А., Миргалиева И.Р. Стереорегулирующая и кинетическая неоднородности активных центров каталитической системы  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$  при полимеризации бутадиена // В сб. научных статей III международной научно-технической конференции “Инновации и перспективы сервиса”, Уфа, 20 – 21 декабря, 2006. – С. 154 – 158.
  9. Миргалиева И.Р., Муллагалиев И.Р., Гареев А.Р., Глухов Е.А., Монаков Ю.Б. Кинетические параметры синтеза полибутадиена на системе  $TiCl_4$ -диизобутилалюминийгидрид // В сб. трудов VI региональной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых по математике, физике и химии”, том III. Химия. Уфа: РИО БашГУ. – 2006. – С. 33 – 38.
  10. Миргалиева И.Р., Муллагалиев И.Р., Монаков Ю.Б. Полицентровость каталитических систем на основе  $TiCl_4$  // В сб. тезисов докладов Третьей Санкт - Петербургской конференции молодых ученых с международным участием “Современные проблемы науки о полимерах”, Санкт- Петербург, 17 – 19 апреля, 2007. – С. 148.
  11. Миргалиева И.Р., Муллагалиев И.Р. Проявление полицентровости на титановых циглеровских системах // Материалы XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам “Ломоносов-2007”, Москва, 11 – 14 апреля, 2007. – С. 122.
  12. Миргалиева И.Р., Муллагалиев И.Р., Глухов Е.А., Монаков Ю.Б. Полицентровость титан-алюминиевых катализаторов при полимеризации бутадиена // Материалы Всероссийской школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых “Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании”. Химия. Уфа: РИЦ БашГУ. – 2007. – С. 43.

13. Миргалиева И.Р., Муллагалиев И.Р., Глухов Е.А. Влияние алюминийорганического соединения на проявление полицентровости титановых катализаторов при полимеризации бутадиена // Материалы XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам “Ломоносов-2008”, Москва, 8 – 11 апреля, 2008. – С. 163.
14. Миргалиева И.Р., Муллагалиев И.Р., Монаков Ю.Б. Влияние соотношения компонентов катализатора на кинетическую неоднородность титановых каталитических систем при полимеризации бутадиена. Материалы Четвертой Санкт - Петербургской конференции молодых ученых с международным участием “Современные проблемы науки о полимерах”, Санкт- Петербург, 15 – 17 апреля, 2008. – С. 44.
15. Миргалиева И.Р., Глухов Е.А., Монаков Е.А. Динамика изменения кинетической неоднородности титансодержащих каталитических систем // Материалы международной научно-технической конференции “Китайско-Российское научно-техническое сотрудничество. Наука – образование – инновации”. КНР, Харбин-Санья, 14 – 23 июня, 2008. – С. 60.

Соискатель

И.Р.Миргалиева