

## СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИЕ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ $TiCl_3$ , $(CrCl_3)$ и $R_3Al$

Минскер К. С., Карпасас М. М., Монаков Ю. Б., Муллагалиев И. Р.

Причины явления стереорегулирования в процессе полимеризации  $\alpha$ -олефинов и диенов в присутствии катализаторов Циглера – Натта до настоящего времени широко обсуждаются. Между тем природа этого уникального явления представляет огромный теоретический и практический интерес.

Теоретическое исследование структуры активных центров полимеризации катализаторов Циглера – Натта показало [1–3], что в зависимости от электронной структуры гомогенной компоненты  $R_nMt$ , ионного радиуса  $Mt$  ( $Mt$  – металл групп I–III), а также параметров элементарной ячейки гетерогенной компоненты  $Mt_nX_3$  ( $Mt_n$  – переходный металл групп IV–VIII) на поверхности гетерогенной компоненты формируются три типа биметаллических активных центров (АЦ), отличающихся пространственным построением координационной сферы: АЦ-1 («гrot»), АЦ-2 («цветок»), АЦ-3 («калитка»), приводящих к образованию полидиенов с существенно различной стереорегулярностью макромолекул. В полном соответствии расчетных и экспериментальных данных [3] АЦ-1 способствует образованию 1,4-транс-, АЦ-2 – 1,4-цис-, АЦ-3 – 1,2-(3,4)-полидиенов. Катализическая система  $\gamma$ - $TiCl_3 + (C_4H_9)_3Al$  формирует порядка 80% АЦ-1 (расчет методами Монте-Карло и атом-атомных потенциалов по методике [1, 2]) и до 20% АЦ-3 [3], а  $CrCl_3 + (C_4H_9)_3Al$  дает порядка 45% АЦ-1 и 55% АЦ-3 (таблица).

Расчеты неожиданно показали, что в то время как доля АЦ-1 в катализической системе  $\gamma$ - $TiCl_3 + (C_4H_9)_3Al$  с повышением температуры понижается (соответственно возрастает доля АЦ-3), доля АЦ-1 в катализической системе  $CrCl_3 + (C_4H_9)_3Al$  увеличивается (доля АЦ-3 соответственно уменьшается).

Таким образом, расчеты предсказывают, что выход 1,4-транс-полидиенов с повышением температуры при полимеризации на  $Ti - Al$  системах будет убывать, а на  $Cr - Al$ , наоборот, возрастать. Экспериментальные данные по полимеризации трех мономеров из класса диеновых углеводородов показали, что с изменением температуры четко наблюдается предсказанная в расчетах тенденция в изменении стереоструктуры полимерных продуктов (таблица).

Обращает внимание, что пространственное строение АЦ-1 определяет зависимость стереоспецифичности действия и выхода 1,4-транс-полидиенов от химической структуры мономеров. Чем более громоздкий заместитель присутствует в молекуле диена, тем ниже наблюдаемая скорость полимеризации и тем ниже доля 1,4-транс- и выше 1,2-(3,4)-изомеров соответствующих полидиенов (таблица) и при сохранении предсказательной силы расчетов в отношении изменения выхода 1,4-транс- и 1,2-полидиенов с температурой.

Понижение скорости полимеризации связано с тем, что подходя к АЦ-1 с одинаковой вероятностью любым концом диеновые мономеры, содержащие объемные заместители, могут оказаться в положении, из которого невозможна координация с АЦ-1 в благоприятном для последующей полимеризации положении. Необходимо время для перегруппировки мономера, при этом чем объемнее мономер, тем больше время переориентации и соответственно ниже скорость полимеризации диена (рисунок). Кстати, именно по этой причине 1,4-дизамещенные диены не полимеризуются на гетерогенных катализаторах  $TiCl_3 - R_3Al$ . Для таких мономеров, как показывают расчеты и модели Стюарта – Бриглеба, невозможна ко-

**Влияние температуры выдержки катализатора и температуры полимеризации на микроструктуру полидиенов**

(Al : Me=2; [CrCl<sub>3</sub>]=0,01 моль/л, [M]=2,5 моль/л;  
[γ-TiCl<sub>3</sub>·0,33AlCl<sub>3</sub>]=0,004 моль/л, [M]=1 моль/л)

Катализатор	Температура, °C		Расчетные заселенности		Микроструктура полидиенов, %	
	выдержки катализатора	полимеризации	АЦ-1	АЦ-3	1,4-транс-	1,2-звенья
<b>Полимеризация бутадиена</b>						
γ-TiCl <sub>3</sub> ·0,33AlCl <sub>3</sub> +(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Al	40		80,0	20,0	92,2	7,8
	50	50	79,5	20,5	91,5	8,5
	60		79,0	21,0	88,7	11,3
	70		78,5	21,5	87,9	12,1
	80		77,0	23,0	86,8	13,2
γ-TiCl <sub>3</sub> ·0,33AlCl <sub>3</sub> +(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Al	40	40	80,0	20,0	93,1	6,9
	60	60	79,0	21,0	88,5	11,5
	70	70	78,5	21,5	87,2	12,8
	80	80	77,0	23,0	85,9	14,1
CrCl <sub>3</sub> +(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Al	40		45,9	54,1	61,4	38,6
	50	50	46,3	53,7	63,8	36,2
	60		47,1	52,9	69,1	30,9
	70		47,6	52,4	71,5	28,5
	80		48,1	51,9	74,7	25,3
CrCl <sub>3</sub> +(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Al	40	40	45,9	54,1	62,2	37,8
	60	60	47,1	52,9	68,5	31,5
	70	70	47,6	52,4	62,2	37,8
	80	80	48,1	51,9	74,9	25,1
<b>Полимеризация транс-пентадиена-1,3</b>						
γ-TiCl <sub>3</sub> ·0,33AlCl <sub>3</sub> +(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Al	40		80,0	20,0	88,3	11,7 *
	50	50	79,5	20,5	86,5	13,5
	60		79,0	21,0	84,6	15,4
	70		78,5	21,5	83,1	16,9
	80		77,0	23,0	81,3	18,7
<b>Полимеризация 5-метилгептатриена-1,3,6</b>						
γ-TiCl <sub>3</sub> ·0,33AlCl <sub>3</sub> +(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Al	50		79,5	20,5	83,4	16,6 *
	60	50	79,0	21,0	80,6	19,4
	70		78,5	21,5	76,6	23,4
	80		77,0	23,0	68,5	31,5

\* Приведено содержание 1,2-транс-звеньев.

ординация диена реакционной группой  $\text{> C=C <}$  с АЦ по стерическим причинам.

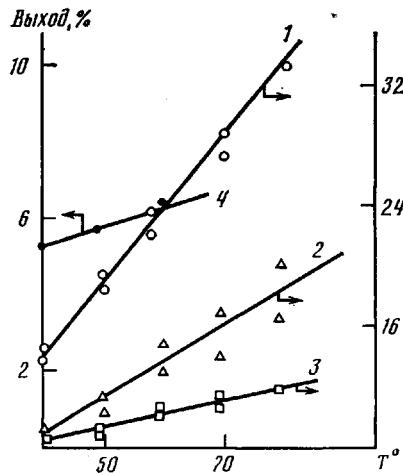
Температура формирования катализатора в основном определяет соотношение между АЦ-1 и АЦ-3 (1,4-транс- и 1,2-(3,4)-полидиенами) на каталитических системах γ-TiCl<sub>3</sub>+Al(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> и CrCl<sub>3</sub>+Al(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>, тогда как изменение температуры полимеризации играет меньшую роль (таблица). Следовательно, именно на стадии приготовления катализаторов Циглера – Натта «in situ» уже определяется стереоспецифичность действия и выход различных стереоизомеров полидиенов в определенном соотношении.

Таким образом, доля различных АЦ, сформированных на поверхности Ti-Al и Cr-Al каталитических систем, и соотношение между ними зависит от температуры и поддается теоретической оценке. В практическом плане эти АЦ определяют выход различных стереоизомеров при полимеризации диенов.

Бутадиен «полимеризационной чистоты» с содержанием основного продукта 99,0–99,2% последовательно пропускали через колонки, наполненные KOH, цеолитом и окисью алюминия, после чего растворяли в очищенном толуоле.

Изопрен «полимеризационной чистоты» с содержанием основного вещества 99,2–99,5% для удаления следов аминов, гидрохинона, диметилформамида, фенолов подвергали водно-щелочной отмыкке двукратным избыtkом 20%-ного раствора KOH и затем водой до нейтральной реакции. Далее изопрен сушили 24 ч над хлористым кальцием. Окончательную очистку от следов влаги и кислорода производили двукратной перегонкой над триизобутилалюминием.

*Транс*-пиперилен получали изомеризацией смеси изомеров в присутствии иода, подвергали водно-щелочной отмыкке и сушике над  $\text{CaCl}_2$ . Окончательную очистку проводили ректификацией (40 теоретических тарелок). Мономер 95,6%-ной чистоты содержал 97,5–98,5% *транс*-изомера.



Зависимость выхода полибутадиена (1), полизопрена (2), полипентадиена (3) и полигептатриена (4) от температуры полимеризации.  $[M]=1,0$  (1–3) и 2,0 моль/л (4);  $[\gamma\text{-TiCl}_3 \cdot 0,33 \text{AlCl}_3] = 0,004$  моль/л; Al : Ti = 2. Время полимеризации 1 (1–3) и 4 ч (4). Температура выдержки катализатора 50°

5-Метилгептатриен-1,3,6 получали «in situ» на катализитической системе дикобальт-октакарбонил ( $\text{Co}_2\text{CO}_8$ ) – триизобутилалюминий ( $\text{Co} : \text{Al} = 30 : 40$ ). Перед проведением полимеризации 5-метилгептатриен-1,3,6 сушили над  $\text{CaH}_2$  и перегоняли над триизобутилалюминием в токе аргона, чистота 99%. Толуол (о.ч.) подвергали очистке кипячением над металлическим натрием в течение 6–8 ч, после чего перегоняли в токе аргона над триизобутилалюминием. Содержание влаги в толуоле не превышало 0,0001 мол. %. Триизобутилалюминий (92%-ный раствор в бензине) применяли без дополнительной очистки.  $\gamma\text{-TiCl}_3 \cdot 0,33 \text{AlCl}_3$  применяли в виде суспензии в толуоле.  $\text{CrCl}_3$  (х.ч.) предварительно измельчали ультразвуком до частиц размером  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  м и применяли также в виде суспензии в толуоле.

Для приготовления катализитических комплексов к суспензии  $\text{MnX}_3$  шприцем, продутым аргоном, добавляли рассчитанное количество триизобутилалюминия в толуоле. Комплекс выдерживали в интервале 313–358 К при перемешивании в течение 1 ч.

Полимеризацию проводили в стандартных для работы с катализаторами Циглера – Натта условиях, исключающих попадание в реакционные сосуды влаги и воздуха. В стеклянные ампулы, снабженные магнитными мешалками и термометрами, дозировали из сосудов Шленка раствор мономера в толуоле. После терmostатирования ампул в реакционный объем вводили расчетное количество катализатора. Температуру приготовления катализитического комплекса и полимеризации выдерживали с точностью  $\pm 0,1$ °. Реакцию полимеризации прерывали введением метанола, после чего полимер выделяли, промывали метанолом, содержащим 1 вес. % ионола, и сушили до постоянного веса в вакууме при 278–313 К. Перед определением микроструктуры полимеры переосаждали метанолом из толуольных растворов. Выход пересажденных продуктов 92–97%.

Микроструктуру полибутадиена определяли методом ИК-спектроскопии (прибор UR-20); пленку полимера формировали на пластинах KBr из растворов в  $\text{CCl}_4$ . В качестве аналитических полос были выбраны полосы поглощения 735, 910, 967  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующие деформационные колебания связей C–H 1,4-*цик*-, 1,2- и 1,4-*транс*-звеньев соответственно.

Микроструктуру полимеров пиперилена и 5-метилгептатриена-1,3,6 определяли методами ИК- и ПМР-спектроскопии (радиоспектрометр BS-567B «TESLA» 100 МГц, стандарт ГМДС) аналогично работе [4].

Отсутствие сопряженных двойных связей в полимерах 5-метилгептатриена-1,3,6 проверяли УФ-спектроскопией (прибор «Specord UV-VIS»,  $\text{n}$ -гептан).

Относительная ошибка при определении микроструктуры полидиенов по ИК-спектрам составляла 3% (определенная из данных шести – восьми параллельных измерений расчетом среднеквадратичной ошибки; доверительная вероятность 0,97).

Доли заселенности  $F_i$  активных центров рассчитывали согласно работе [1]

$$F_i = g_i \exp(-E_i/RT) / \sum_j g_j \exp(-E_j/RT)$$

Здесь  $E_i$  – энергия  $i$ -го АЦ (ее рассчитывали по схеме атом-атомных потенциалов по работам [1, 3]),  $g_i$  – степень вырождения по энергетическим состояниям,  $T$  – температура.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Пономарев О. А., Янборисов В. М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2259.
2. Минскер К. С., Пономарев О. А., Карпасас М. М., Ломакин Г. С., Монаков Ю. Б. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1360.
3. Минскер К. С., Карпасас М. М. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 5. С. 1201.
4. Панасенко А. А., Одиноков В. Н., Монаков Ю. Б., Халилов Л. М., Безгина А. С., Игнатюк В. К., Рафиков С. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 9. С. 656.

Институт химии Башкирского  
филиала АН СССР

Поступила в редакцию  
13.X.1986

Башкирский государственный  
университет им. 40-летия Октября

УДК 541.64:536.7

### ИССЛЕДОВАНИЕ СЕГМЕНТАЛЬНОЙ АДСОРБЦИИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА АЭРОСИЛЕ ИЗ РАСТВОРИТЕЛЕЙ РАЗНОГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА

Гриценко О. Т., Нестеров А. Е.

Свободная энергия адсорбции является одним из важнейших параметров, описывающих процессы адсорбции гибкоцепных полимеров из растворов на твердой поверхности. Основным методом, характеризующим энергетику адсорбции, до сих пор служил метод прямых калориметрических измерений теплоты адсорбции [1], позволяющий оценить энталпийные вклады в энергию адсорбции. В теоретических работах адсорбция полимеров из растворов характеризуется двумя параметрами: свободной энергией смешения полимер – растворитель и свободной энергией, связанной с образованием контактов полимер – поверхность и сопровождающим его разрывом контактов растворитель – поверхность.

Взаимодействие полимер – растворитель обычно характеризуется параметром термодинамического взаимодействия Флори – Хаггинса, который может быть определен различными методами [2]. Изменение свободной энергии, связанное со взаимодействиями с поверхностью, характеризуется аналогичным параметром  $\chi_s$ , для которого Сильберберг [3] дал адекватное теоретическое определение. Для его оценки недавно Шетьянсоном и Флиром [4] был развит метод, основанный на представлении об обратимости адсорбции полимеров, позволяющий рассчитать  $\chi_s$  по изотермам вытеснения с использованием данных по адсорбции низкомолекулярного вытеснителя из того же растворителя на той же поверхности. Этот метод был использован для оценки величины  $\chi_s$  из растворителей одинакового термодинамического качества авторами работы [5], которые нашли, что для поливинилпирролидона величина параметра  $\chi_s$  оказалась одинаковой при адсорбции из воды и диоксана. Интересным являлось исследовать влияние термодинамического качества растворителя на величину  $\chi_s$ , поскольку, как известно [6], величина адсорбции существенно зависит от термодинамического качества используемого растворителя. С этой целью нами был использован метод, предложенный в работе [4] для определения параметров  $\chi_s$  ПММА при его адсорбции из растворителей разного термодинамического качества ( $CCl_4$  и хлороформ).