

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) 33

1991

№ 2

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541(127+64) : 542.952

© 1991 г. З. М. Сабиров, Н. Х. Минченкова, Ю. Б. Монаков

**КИНЕТИЧЕСКИЙ ФАКТОР В МЕХАНИЗМЕ
СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИЯ**

Одним из важных вопросов современной теории катализа процессов полимеризации диенов является вопрос о соотношении термодинамических и кинетических факторов в механизме стереорегулирования. Нами впервые получены количественные данные по связи реакционной способности центров координационных катализаторов с микроструктурой получаемых полимеров изопрена.

Была изучена кинетика реакции роста и микроструктура образующегося полимера при полимеризации изопрена под действием катализитических систем: $TiCl_4$ – дифенилоксид – Al (*изо*- C_4H_9)₃ при соотношении $Al : Ti = 1,0$ (система I); $TiCl_4$ – Al (*изо*- C_4H_9)₃ при соотношениях $Al : Ti = 1,0$ (II), 0,85 (III) и 0,7 (IV); $Ti(OCH_3)_4$ – Al (*изо*- C_4H_9)₂Cl₂, $Al : Ti = 6,0$ (V). Общим для этих катализитических систем является образование $\beta-TiCl_3$ при смешении компонентов, на котором происходит 1,4-*цис*-полимеризация изопрена. Это позволяет считать, что действующие в системах активные центры (АЦ) однотипны по своей структуре (основе), но в различной степени модифицированы наличием в координационной сфере атомов металла АЦ электроноакцепторных соединений типа $AlR_{3-n}Cl_n$ или $AlR_{3-n}(OR)_n$, содержание которых меняется от системы к системе. Катионные процессы полимеризации, по видимости, можно исключить, так как при переходе от одной системы к другой сохраняется линейность полизопрена, и ненасыщенность по двойным связям всегда близка к теоретической.

Скорость полимеризации определяли дилатометрическим методом, микроструктуру – по ИК-спектрам. Константу скорости роста k_p рассчитывали двумя методами: по зависимости $1/P_n$ от τ (P_n и τ – степень и время полимеризации соответственно) и дозированным ингибированием циклопентадиеном. Хорошее совпадение значений k_p , определенных независимыми методами, свидетельствует о достаточной степени надежности полученных результатов.

Сравнение констант скорости роста и микроструктуры полизопрена показывает, что с уменьшением реакционной способности АЦ падает их стереоспецифичность действия в отношении формирования 1,4-*цис*-звеньев (таблица). При этом выполняется линейная зависимость между $lg k_p$ и содержанием 1,4-*цис*-звеньев ($A, \%$) в полизопрене, полученном под действием титановых катализитических систем: $A = 9,1 \lg k_p + 67$.

Таким образом, полученные результаты показывают, что в изученных титановых системах реализуется механизм кинетического стереоконтроля, обусловливающий зависимость содержания 1,4-*цис*-звеньев в полизопре-

**Значения констант скорости роста k_p и содержания
1,4-*cis*-звеньев в полизопрене (толуол, 20°)**

Каталитическая система	Содержание 1,4- <i>cis</i> -звеньев, %	k_p , л/моль·мин
I	98	3000
II	96	1000
III	90	290
IV	84	60
V	82	50

не от реакционной способности активных центров и экспериментально подтверждают концепцию стереорегулирования, предложенную Б. А. Долгоплоском с сотрудниками.

Институт химии
БНЦ УрО АН СССР

Поступило в редакцию
08.08.90