

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2000, том 42, № 1, с. 112–117

УДК 541.64.547.315.2

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕНТРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ НА ЛАНТАНИДНЫХ СИСТЕМАХ ПО КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

© 2000 г. Н. Н. Сигаева, Т. С. Усманов, В. П. Будтов, С. И. Спивак, Ю. Б. Монаков

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук  
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 11.01.99 г.  
Принята в печать 30.03.99 г.

На основании экспериментально полученных кривых ММР полидиенов с помощью метода регуляризации Тихонова найдены распределения по кинетической активности центров полимеризации ионно-координационных лантанидных катализических систем, полимодальный вид которых указывает на наличие нескольких типов активных центров, изменяющих свою кинетическую активность в процессе полимеризации диенов.

Одним из необходимых условий создания количественных моделей полимеризационных процессов является нахождение функций распределения центров полимеризации по катализической активности.

Существование нескольких типов активных центров (АЦ) на поверхности гетерогенных катализических систем Циглера–Натта при полимеризации олефинов обсуждено в ряде работ [1–3]. Было показано, что эти катализические системы содержат как минимум два типа активных центров, различающихся по стереоспецифичности и кинетической активности.

Одна из отличительных особенностей лантанидных полимеризационных систем – их гомогенность. Однако опыт экспериментальных исследований по полимеризации диеновых углеводородов свидетельствует о сложности строения АЦ лантанидных катализаторов [4]. Центры полимеризации являются частью определенного ассоциата, основные составляющие элементы которого: концевое звено, мостиковая связь, алюминий-органическая компонента, атом лантанида и лиганды. Составляющие элементы заметным образом могут влиять на стереоспецифичность действия и реакционную способность АЦ. Образующиеся на этих центрах полимеры отличаются большей по сравнению с теоретически предсказываемой полидисперсностью. Учитывая приведен-

ные факты, а также на основании анализа данных по ММР, закономерностям изменения ММР и микроструктуры 1,4-цис-полидиенов было высказано предположение, что процесс полимеризации диеновых углеводородов в присутствии лантанидных катализических систем протекает на АЦ с различной реакционной способностью [5]. В связи с этим настоящая работа посвящена получению функций распределения по кинетической активности центров полимеризации диенов на лантанидных ионно-координационных катализических системах.

Полимеризацию изопрена, бутадиена и пиперилена проводили в присутствии катализической системы  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TБФ-ТИБА}$ , где ТБФ – трибутилфосфат, ТИБА – триизобутилалюминий.

Комплексы  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TБФ}$  готовили по методике [6]. Катализический комплекс формировали методом *in situ*, т.е. в раствор мономера в толуоле вводили последовательно толуольные растворы ТИБА и  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TБФ}$  при 25°C.

$M_w$ ,  $M_n$  и ММР полидиенов определяли на гель-хроматографе ХЖ-1302, использовали четыре колонки, заполненные стирогелем фирмы “Waters” с размерами пор  $3 \times 10^2$ – $5 \times 10^6$  Å. Систему колонок калибровали по ПС-стандартам с узким ММР ( $M_w/M_n \leq 1,2$ ), используя универсальную зависимость Бенуа [7] и уравнение, связывающее ММ полидиена с характеристической вязкостью [8].

Полученные кривые ММР корректировали на приборное уширение методом [9].

В наиболее общем виде широкое ММР полимеров рассматривается, как следствие ряда возможных причин [10, 11]

$$u = PSX, \quad (1)$$

где  $u$  – полидисперсность полимера;  $P$  – член, являющийся мерой соотношения реакции полимеризации и диффузионных ограничений;  $S$  – фактор, зависящий от распределения активных центров полимеризации по кинетической активности;  $X$  – параметр, зависящий от распределения глобул по размерам. Для гомогенных лантанидных полимеризационных систем  $P = 1$  и  $X = 1$ . Тогда уширение ММР будет определяться распределением центров полимеризации по кинетической активности

$$q_w(M) = \int_0^{\infty} \phi(\beta) M \beta^2 \exp(-\beta M) d\beta \quad (2)$$

Здесь  $\beta$  – величина, характеризующая вероятность обрыва цепи, и равная  $\beta = 1/mr_0/r_p$ , где  $r_p$  – скорость роста полимерной цепи,  $r_0$  – суммарная скорость обрыва,  $m$  – молекулярная масса мономера и  $q_w(M)$  – экспериментально полученое ММР.

Переходя к новым переменным  $x = \ln M$ ,  $s = \ln \beta$ ,  $U_\delta(x) \equiv q_w(M)$ , выражение (2) можно представить в виде интегрального уравнения Фредгольма первого рода относительно  $Z(s)$

$$\int_{-\infty}^{\infty} k(x, s) Z(s) ds = U_\delta(x), \quad (3)$$

где  $K(x, s) = \exp[s + x - \exp(s + x)]$  – ядро интегрального уравнения (3), а  $Z(s) = \phi(e^s)e^{2s}$ .

Решение данного уравнения (3) относится к классу некорректно поставленных задач и проводится методом регуляризации Тихонова [12, 13]. Для отыскания решения (3) по приближенно заданной правой части  $U_\delta(x)$  необходимо, чтобы одновременно выполнялись следующие условия: во-первых,  $Z(s)$  должно быть таково, чтобы норма невязки не превышала ошибки экспериментальных данных, т.е.

$$\int_c^d \left[ \int_a^b K(x, s) Z(s) ds - U_\delta(x) \right]^2 dx \leq \delta^2; \quad (4)$$

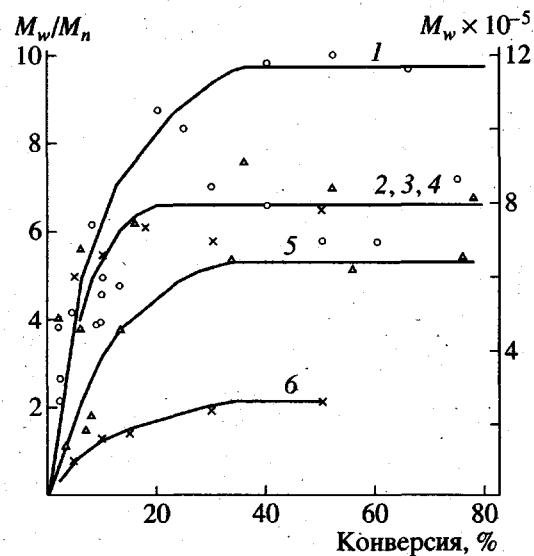


Рис. 1. Зависимость  $M_w$  (1, 5, 6) и  $M_w/M_n$  (2–4) полибутадиена (1, 2), полизопрена (3, 5) и полипиперилена (4, 6) от конверсии мономера. Каталитическая система  $NdCl_3 \cdot 3TBФ\text{-ТИБА}$ . Толуол,  $c_m = 1.5$ ,  $c_{Nd} = 3.0 \times 10^{-3}$  моль/л,  $Al:Nd = 30$ ,  $T_{пл} = 25^\circ C$ .

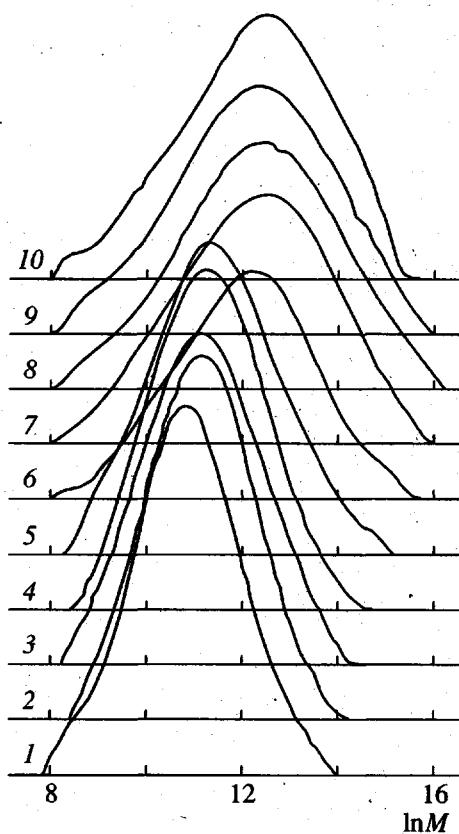


Рис. 2. Кривые ММР полизопрена при конверсии мономера 2.6 (1), 4.1 (2), 5.3 (3), 6.4 (4), 7.5 (5), 12.3 (6), 32.7 (7), 50.2 (8), 53.4 (9) и 76.6% (10). Условия полимеризации указаны на рис. 1.

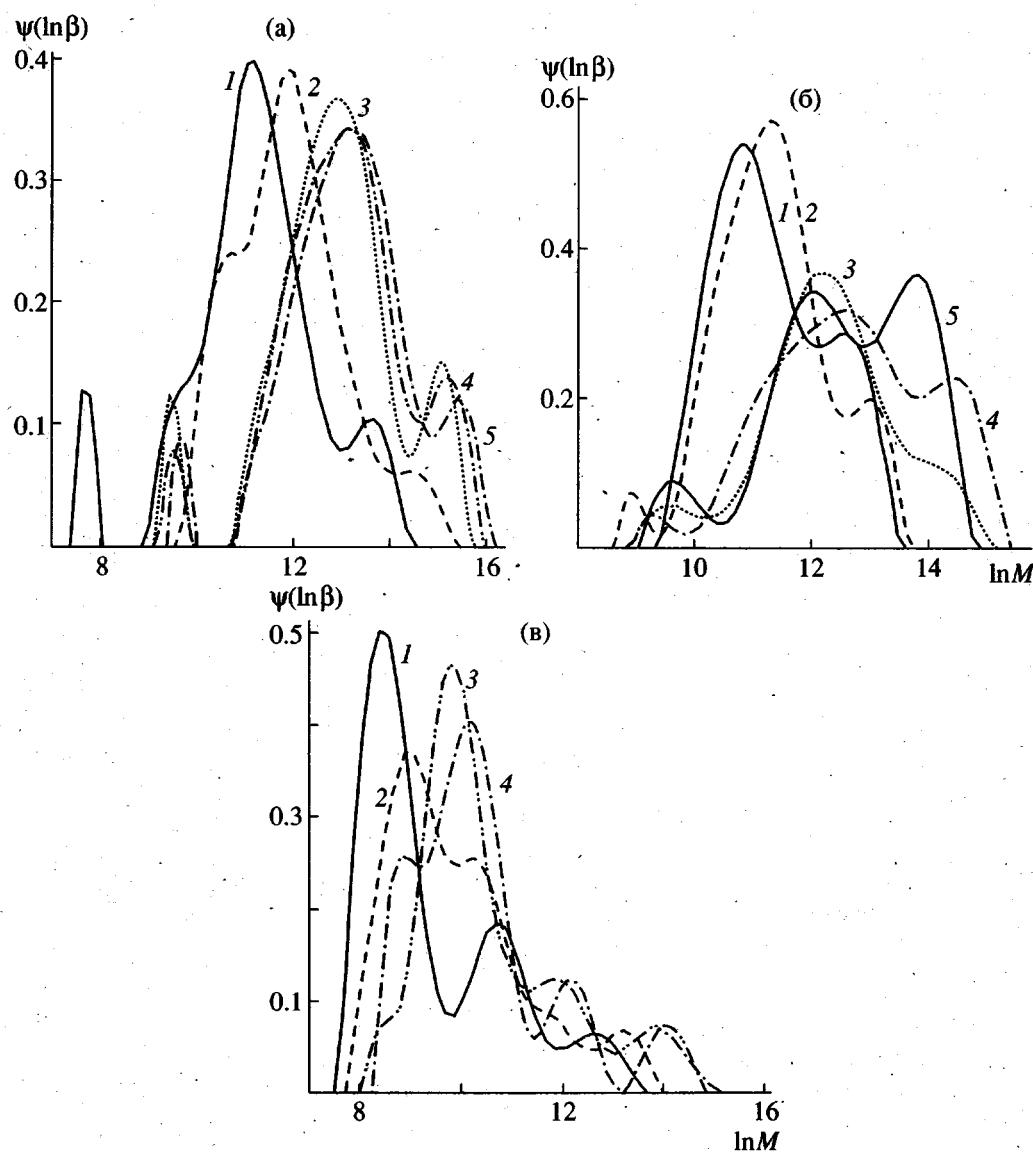


Рис. 3. Распределения по активности катализитической системы  $\text{NaCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ-ТИБА}$  при полимеризации бутадиена (а), изопрена (б) и пиперилена (в). а – конверсия мономера 1.2 (1), 2.5 (2), 8.0 (3), 11.0 (4) и 12.2% (5); б: конверсия мономера 5.3 (1), 6.4 (2), 12.3 (3), 53.4 (4) и 76.6% (5); в: время полимеризации: 5 (1), 15 (2), 20 (3) и 60 мин (4).

во-вторых, функционал Тихонова должен быть минимизирован по  $Z(s)$

$$M_a[Z] = \int_c^d \left[ \int_a^b K(x, s) Z(s) ds - U_\delta(x) \right]^2 dx + \\ + a \int_a^b \left[ Z^2(s) + \left( \frac{dz}{ds} \right)^2 \right] ds \quad (5)$$

( $a$  – числовой параметр регуляризации,  $a > 0$ ).

Для нахождения численного решения уравнения (3) использовали математическое обеспечение

описанное в работе [14]. Решение уравнения (3) было получено в виде графика функции  $\phi(\beta)$  в координатах  $Z(s) - \ln M$ , где  $Z(s) = \psi(\ln\beta) = \beta^2 \phi(\beta)$ .

На рис. 1 приведены зависимости  $M_w$  и полидисперсности  $M_w/M_n$  полизопрена, ПБ и полипиперилена от конверсии мономера. Видно, что молекулярные массы ПИ, ПБ и полипиперилена в начальный период полимеризации растут, но при достижении конверсии 20–30% этот рост прекращается. В то же время скорость полимеризации диенов остается постоянной вплоть до глубоких степеней конверсии. Это может быть связано с отсутствием обрыва кинетической цепи, наличи-

ем процессов передачи цепи, постоянного числа активных центров в полимеризационной системе и расходом мономера в процессе полимеризации. Полидисперсность увеличивается от 3 до 7 в начальный период и практически не изменяется при более глубоких конверсиях. Кроме того, при экстраполяции к нулевой конверсии полидисперсность стремится к двум, т.е. к наиболее вероятному распределению.

Кривые ММР полизопрена, полученные при различных значениях конверсии мономера и приведенные на рис. 2, мономодальны. С увеличением конверсии происходит смещение пика в сторону больших ММ, с одновременным расширением как в низкомолекулярную, так и в высокомолекулярную области. Такой же вид имеют кривые ММР для ПБ и полипиперилена.

Из экспериментально определенных кривых ММР по уравнению (3) были найдены функции распределения по кинетической активности центров полимеризации (рис. 3). Видно, что даже при небольших степенях конверсий мономера (около 1%), представленные кривые полимодальны. Каждый максимум кривой распределения соответствует по крайней мере одному типу активных центров с данной вероятностью обрыва макромолекулярной цепи. С повышением конверсии максимумы смещаются в область более высоких ММ, что сопровождается перераспределением их относительных интенсивностей. Для больших степеней конверсии (рис. 3б) интенсивности основных пиков выравниваются.

Полагая, что отклонения активных центров от максимума носят статистический характер, кривые  $\psi(\ln\beta) - \ln M$  были разбиты на отдельные "гауссовые функции" (рис. 4). Это дало возможность оценить относительный вклад каждого вида активных центров в отдельности и проследить за их изменениями. При разделении кривых распределения на отдельные пики положения максимумов (рис. 5), как оказалось, только в начальный момент полимеризации смещаются в сторону больших значений ММ, а затем в течение всего процесса полимеризации они практически не изменяют своего положения. Таким образом, каждый активный центр как бы синтезирует макромолекулы определенной длины.

Изменение кинетической активности каждого активного центра в процессе полимеризации изопрена приведены на рис. 6. Видно, что активные центры, соответствующие максимуму на кривой распределения, генерирующему самые низкомолекулярные фракции, практически не изменяют своей активности в ходе всего процесса полиме-

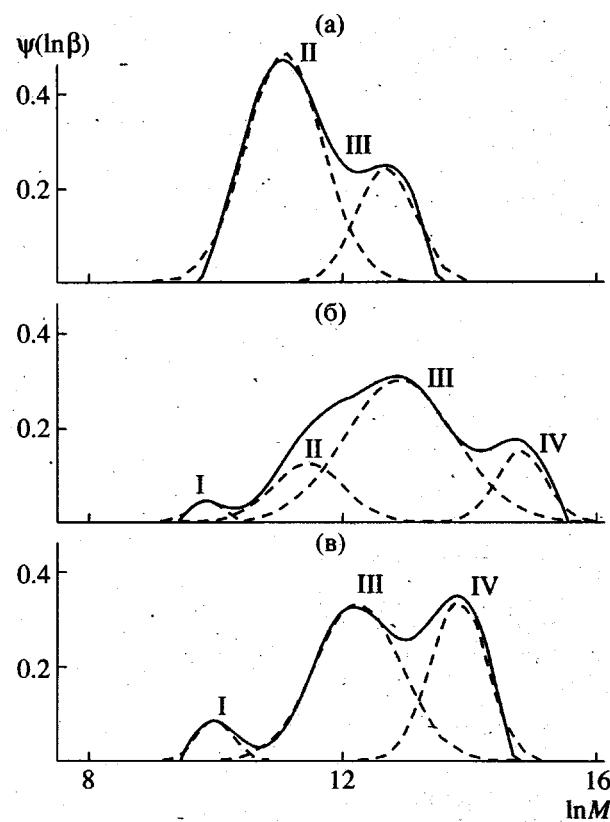


Рис. 4. Кривые распределения по активности катализитической системы  $\text{NdCl}_3 \cdot \text{ЗТБФ-ТИБА}$  при полимеризации изопрена от конверсии мономера (см. рис. 3б) с разбиейкой на отдельные пики (сплошная линия – суммарное распределение). Конверсия 5.3 (а), 53.4 (б) и 76.6% (в).

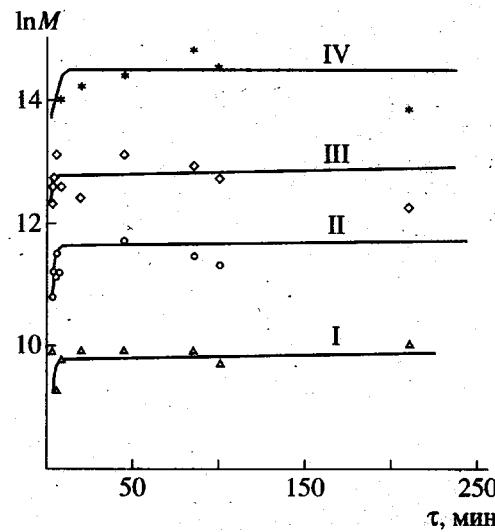


Рис. 5. Зависимость положения максимумов кривой распределения по кинетической активности от времени полимеризации изопрена. Условия полимеризации указаны на рис. 1.

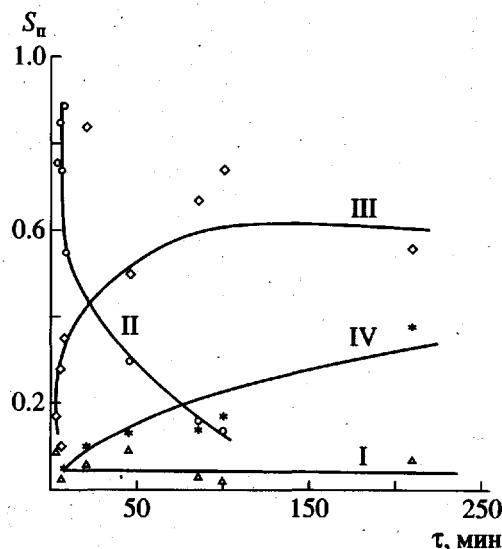


Рис. 6. Изменение кинетической активности центров полимеризации изопрена от времени реакции. Условия полимеризации указаны на рис. 1.

ризации. Активность центров, соответствующих второму максимуму, производящему макромолекулы с  $M = 10^5$ , уменьшается. Площади пиков третьего типа вначале растут, а затем практически не изменяются. Для четвертого типа активных центров имеет место постоянное повышение активности.

Количество активных центров в процессе полимеризации может изменяться. При полимеризации изопрена на начальной стадии было выявлено два типа активных центров, при полимеризации пиперилена – три, а бутадиена – четыре. С увеличением конверсии мономера число типов активных центров растет и становится равным четырем. При больших степенях конверсии изопрена, как следует из рис. 3б, число активных центров, различающихся по вероятности процесса передачи цепи, становится равным трем.

С учетом того, что *цис*-стереоспецифичность действия сохраняется в течение всего периода полимеризации [15], строение активных центров можно изобразить в виде (например, для ПБ)



(Р – полимерная цепь ПБ, R – радикал алюмоорганической компоненты), и при различных соотношениях  $k:n:z$  могут существовать отличающиеся по константам роста и обрыва цепи активные центры. Такая мультимодальность активных центров лантанидных катализаторов может быть следствием более ионного характера связывания

атомов лантанидов с лигандами по сравнению с более ковалентными связями катализаторов на основе *d*-металлов. Учитывая, что все активные центры являются *цис*-регулирующими, можно полагать, что в них концевое звено растущей полимерной цепи находится в  $\pi$ -связанном состоянии с атомом лантанида [16].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhi-Qiang Fan, Lin-Xian Feng, Shi-Lin Yang // J. Polym. Sci. A, 1996. V. 34. P. 3329.
- Будтов В.П., Зотиков Э.Г., Пономарева Е.Л., Гандельсман М.И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 1094.
- Novokshonova L.A., Kovaleva N.Yu., Gavrilov Yu.A., Krasheninnikov V.G., Leipunskii I.O., Zhigach A.N., Larichev M.N., Chebunin M.N. // Polym. Bull. 1997. V. 39. № 1. P. 59.
- Монаков Ю.Б., Сабиров З.М., Марина Н.Г. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 407.
- Козлов В.Г., Нефедьев К.В., Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Кучин А.В., Рафиков С.Р. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 3. С. 652.
- Муринов Ю.И., Монаков Ю.Б., Шамаева З.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 12. С. 2790.
- Benoit H., Crubisic L., Rempp P.A. // J. Polym. Sci. B. 1967. V. 5. № 9. P. 753.
- Берг А.А., Козлов В.Г., Будтов В.П., Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 543.
- Кислов Е.И., Зотиков Э.Г., Подосенова Н.Г., Пономарева Е.Л., Будтов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1910.
- Schmeal W.R., Street J.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1972. V. 10. № 11. P. 2173.
- Визен Е.И., Якобсон Ф.И. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 927.
- Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986.
- Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990.
- Усманов С.М. Релаксационная поляризация диэлектриков. Расчет спектров диэлектрической релаксации. М.: Наука, 1996.
- Sabirov Z.M., Monakov Yu.B. // Chem. Rev. 1994. V. 18. P. 1.
- Сабиров З.М., Уразбаев В.Н., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 1. С. 150.

## Distribution of Active Centers by Catalytic Activity in Diene Polymerization with Lanthanide Systems

N. N. Sigaeva, T. S. Usmanov, V. P. Budtov, S. I. Spivak, and Yu. B. Monakov

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,  
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

**Abstract**—In the ion-coordination polymerization of dienes catalyzed by lanthanide systems, the kinetic-activity distribution of active sites were determined using the molecular mass distribution curves obtained by the Tikhonov regularization method. The polymodal pattern of distributions suggests the presence of several types of active centers, which change their kinetic activity during polymerization.