

УДК 541(64+127):547(256.2+315.2)

СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{VOCl}_3\text{-Al(изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА¹

© 2000 г. И. Р. Муллагалиев, А. Р. Кильдияров, И. А. Ионова,
В. Т. Данилов, Ю. Б. Монаков

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

Поступила в редакцию 21.10.99 г.
Принята в печать 25.11.99 г.

Изучена полимеризация бутадиена в толуоле при 25°C на катализитической системе $\text{VOCl}_3\text{-Al(изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. Максимум активности соответствует соотношению Al : V = 4.0. Полимер содержит 90% 1,4-транс- и 10% 1,2-звеньев. Определены кинетические параметры полимеризации и молекулярные характеристики ПБ, которые свидетельствуют о влиянии на них условий приготовления катализитического комплекса и полимеризации. Сделано предположение о наличии нескольких типов биметаллических активных центров, содержащих разные алюминийалкилы и отличающихся по активности, стереоспецифичности действия и стабильности.

ВВЕДЕНИЕ

Предпочтительная транс-регулирующая способность ванадиевых катализаторов циглеровского типа при полимеризации сопряженных диенов известна давно [1–6], однако механизм этого явления изучен недостаточно.

Большая роль в понимании тонких деталей механизма полимеризации принадлежит исследованиям по оценкам кинетических параметров полимеризации (реакционноспособности и концентрации активных центров полимеризации, порядков и энергии активации процесса) и их зависимости от условий приготовления катализитических систем и проведения полимеризации.

Следует отметить, что несмотря на значительное количество работ, посвященных синтезу 1,4-транс-полидиенов, в литературе мало количественных данных о влиянии условий приготовления катализатора на его активность и стереоспецифичность, а также молекулярные характеристики образующихся транс-1,4-полидиенов.

В настоящей работе рассмотрены кинетические параметры полимеризации бутадиена в при-

сутствии VOCl_3 в сочетании с триизобутилалюминием (ТИБА) в зависимости от условий приготовления катализатора и условий полимеризации.

Бутадиен выбран в качестве мономера еще и потому, что интересно сравнение кинетических характеристик полимеризации этого наименее стерически затрудненного сопряженного диена с ранее изученными параметрами для полимеризации изопрена с целью выяснения роли структуры мономера в элементарных актах формирования активного центра, роста и ограничения длины полимерной цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Толуол (х. ч.) очищали по методам, обычным для циглеровской полимеризации. Бутадиен (99.8%) пропускали через колонки, заполненные KOH и прокаленной окисью алюминия. Полимеризацию бутадиена проводили в толуоле при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в условиях, исключающих попадание в систему воздуха и влаги. Катализатор готовили *in situ*, вводя в раствор бутадиена вначале ТИБА, а затем ванадиевый компонент (система I), либо при выбранной температуре смешивали компоненты катализитического комплекса в отсутствие (система II) или с добавками небольшого количества

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33437).

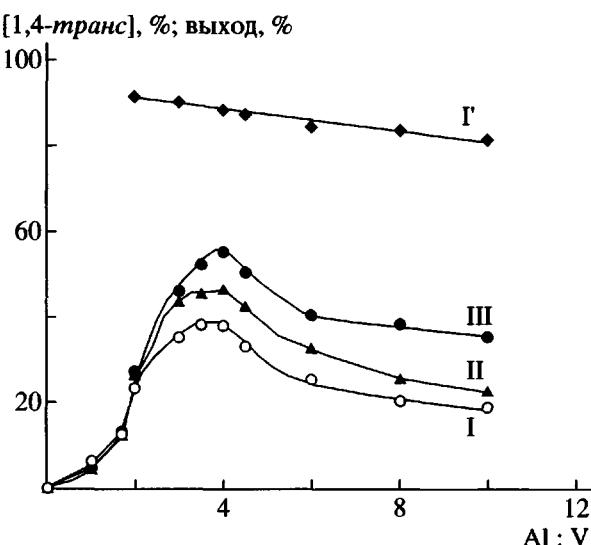


Рис. 1. Зависимость содержания 1,4-транс-звеньев (Г) и выхода ПБ (I-III) от соотношения Al : V для каталитических систем I-III. Здесь и на рис. 2-10: $T = 25^\circ\text{C}$, толуол, $c_m = 1.0$ моль/л, $c_V = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, время полимеризации 30 мин, $\tau_\Phi = 30$ мин, $T_\Phi = 0^\circ\text{C}$, бутадиен: V = 5.0.

сопряженных диенов – бутадиена, изопрена или пентадиена (система III). После выдерживания при перемешивании в течение определенного времени катализатор вводили в реакционную смесь. Полимеры осаждали 1%-ным раствором ионола в метаноле и сушили при 20°C в вакууме. Микроструктуру ПБ определяли на спектрометре "Specord M-80" по данным ИК-спектров пленок, отлитых из бензола. Характеристическую вязкость полимеров находили в толуоле при 30°C . ММ и MMP полидиенов определяли на хроматографе "Waters", элюент толуол. Кинетические параметры полимеризации рассчитывали из зависимостей молекулярных масс ПБ от времени полимеризации, концентрации мономера и сокатализатора, согласно работам [7, 8]. Использовались следующие уравнения:

$$P_n = \tau / k_p c_m + k_p c_m / \sum c_i k_0^i \quad (1)$$

$$1/P_n = 1/\tau \cdot 1/k_p c_m + \sum c_i k_0^i / k_p c_m \quad (2)$$

$$1/P_n = 1/c_m \tau \sum c_i^i c_i - 1/k_p \tau + k_0^m / k_p \quad (3)$$

$$1/P_n = c_{Al} k_0^{Al} / k_p c_m + \tau \sum k_0^i c_i / k_p c_m \quad (4)$$

$$U/P_n = c_a + k_0^m / k_p c_m^0 [1 - \exp(-k_p c_a \tau)] + \sum k_0^i c_i \tau, \quad (5)$$

где P_n – среднечисленная степень полимеризации, k_p – константа скорости роста цепи, c_a – число активных центров, k_0^m , k_0^{Al} и k_0^i – константы передачи цепи на мономер, алюминийорганический компонент и *i*-агент; c_m^0 , c_m , c_{Al} и c_i – концентрации мономера (начальная и текущая), алюминийалкила и *i*-агента переноса соответственно, U – выход полимера за время полимеризации τ . Погрешность метода 20%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Имеет место экстремальная зависимость выхода ПБ от соотношения компонентов катализитического комплекса VOCl_3 – ТИБА; максимум активности катализатор проявляется при соотношении $\text{Al} : V = 3.8$ –4.0 независимо от способа его формирования. Последний влияет на выход полимера – наиболее активной является катализическая система III (рис. 1). ПБ, полученный при оптимальном соотношении компонентов, содержит 90% 1,4-транс- и 10% 1,2-звеньев. Количество 1,4-транс-структур в ПБ в области соотношений $\text{Al} : V$ от 1.5 до 10 несколько снижается с 90 до 87% независимо от способа приготовления катализитического комплекса. Близкие данные получены при полимеризации бутадиена в присутствии системы VOCl_3 – AlEt_3 [9]: максимум активности наблюдается при соотношении $\text{Al} : V = 2$ –3, причем микроструктура относительно нечувствительна к изменению соотношения компонентов катализатора. ПБ содержит 93% 1,4-транс-, 1% 1,4-цис- и 6% 1,2-звеньев.

Меньшая 1,4-транс-регулирующая стереоспецифичность действия изученных катализаторов на основе VOCl_3 по сравнению, например, с системой, содержащей VCl_3 [10], возможно, связана с наличием кислорода при атоме ванадия, который может окислять триалкилалюминий в его аллоксипроизводное [11].

Характеристическая вязкость полимера снижается пропорционально концентрации ТИБА, что, согласно работе [8], связано с передачей цепи на алюминийалкил. Найденная зависимость выхода и микроструктуры ПБ от соотношения компонентов катализатора может иметь несколько причин. В первую очередь, такая закономерность определяется изменением содержания V^{+3} в системе, как ранее было показано при полимеризации изопрена и изомеров пиперилена на ванадийалюминиевых комплексах [12, 13]. Во-вторых, при варьировании исходного состава катализатора в системе будет меняться потенциальный на-

бор алюминийорганических производных (формирующих биметаллические активные центры в сочетании с производными ванадия), которые образуются при взаимодействии триалкилалюминия с окситрихлоридом ванадия [11]. Ранее нами на примере полимеризации изопрена в присутствии аналогичной системы показано влияние состава алюминийорганической компоненты на реакционную способность и стереоспецифичность действия катализатора [13].

Так как известно, что на рабочие параметры каталитических систем циглеровского типа кроме соотношения их компонентов большое влияние оказывают и другие условия их приготовления [1, 2], были рассмотрены зависимости выхода и молекулярных характеристик ПБ от температуры T_{ϕ} и времени τ_{ϕ} формирования каталитического комплекса. Как и ожидалось, активность системы II обратно пропорциональна T_{ϕ} и τ_{ϕ} (рис. 2), что связано, в первую очередь, с нестабильностью активных центров, представляющих алкилированные производные переходного металла [1]. Примерно через 30 мин выдержки активность катализатора выходит на плато во всем изученном интервале T_{ϕ} . Для комплекса, сформированного при 0°C, показана независимость среднечисленной молекулярной массы M_n ($\sim 13.5 \times 10^3$) от τ_{ϕ} до 2 ч. В то же время в первые 30 мин экспозиции каталитического комплекса понижается содержание 1,4-транс-звеньев с 95 до 89% с последующим выходом на плато. Можно предположить, что в этот период выдержки происходит гибель части стереоспецифичных в отношении образования 1,4-транс-звеньев, но менее стабильных активных центров катализатора, т.е. в системе присутствует несколько типов активных центров. В литературе высказаны предположения об одновременном существовании разных типов активных центров для ванадиевых циглеровских систем при полимеризации как диенов (изопрена) [14], так и олефинов [15].

Дальнейшие эксперименты по изучению кинетики полимеризации бутадиена вели с комплексами, выдержанными не менее 30 мин при 0°C, чтобы "унифицировать" состав активных центров.

Можно предположить, что активные центры полимеризации диенов на катализаторах циглеровского типа, представляющие собой π -аллильные комплексы переходных металлов с диенами [16], будут иметь другую стабильность, нежели их потенциальные предшественники в системе II, т.е. первично возникшие алкилированные производные ванадия с σ -связью V-C [1, 2]. Это может проявиться в том, что динамика изменения актив-

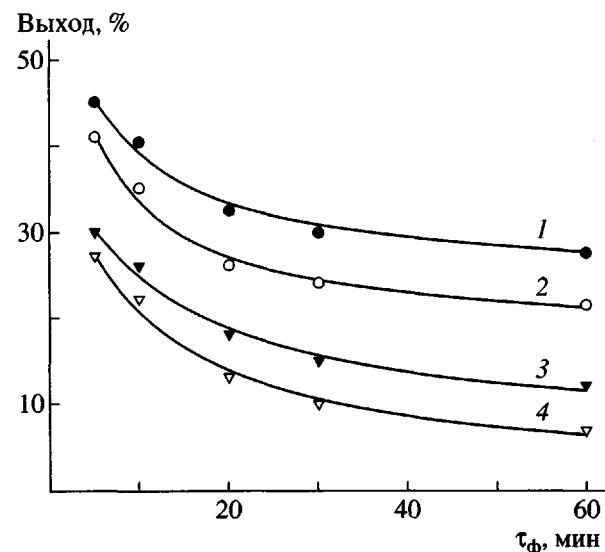


Рис. 2. Зависимость выхода ПБ от времени выдержки системы II. Температура выдержки 0 (1), 20 (2), 40 (3), 60°C (4). Здесь и далее Al : V = 4.0.

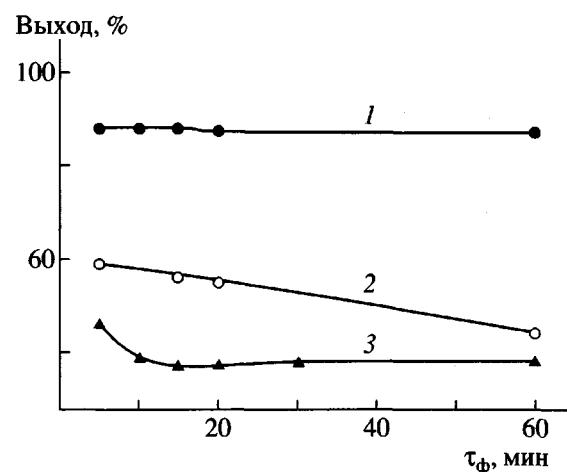


Рис. 3. Зависимость выхода ПБ от времени формирования системы III. Диен : V = 5.0. 1 – пиперилен, 2 – изопрен, 3 – бутадиен.

ности и стереоспецифичности системы III от T_{ϕ} и τ_{ϕ} будет отличаться от таковой для комплекса II.

Как видно из рис. 3 и 4, каталитическая система, сформированная отдельно при низкой температуре с добавками диенов, является более эффективной. Она проявляет не только наибольшую активность, но и гораздо стабильнее. Последнее можно связать с изменением электронных характеристик связи V-C: π -аллильные комплексы переходного металла более устойчивы, чем соединения с σ -связью V-C. Эффективность диенов как добавок повышается в ряду изопрен < бутадиен < пи-

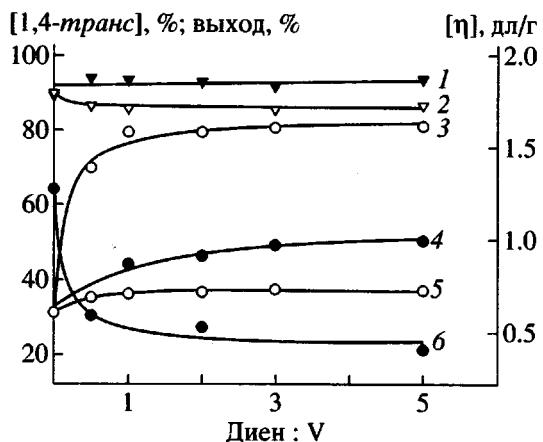


Рис. 4. Зависимость содержания 1,4-транс-звеньев (1, 2), выхода (3–5) и $[\eta]$ (6) ПБ, полученного на системе III от соотношения диен:V. 1, 4 – бутадиен, 2, 3 – пиперилен, 5 – изопрен.

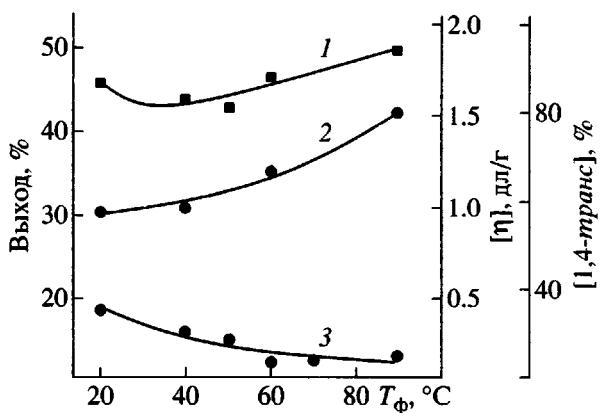


Рис. 5. Зависимость содержания 1,4-транс-звеньев (1), $[\eta]$ (2) и выхода ПБ (3) от температуры формирования системы III.

перилен, что совпадает с рядом изменения стабильности π -аллильных комплексов переходных металлов с данными диенами [16]. Эффективность системы VOCl_3 –бутадиен–ТИБА с ростом τ_f уменьшается, как и в случае системы II (ср. рис. 2 и 3). При замене бутадиена на пиперилен понижение активности систем в изученных условиях мало зависит от τ_f . Возможно, в последнем случае набор активных центров будет несколько другим, чем в системе II, что должно отражаться на микроструктуре ПБ. Действительно, при изучении зависимости активности и стереоспецифичности системы III от природы и количества введенного диена показано, что микроструктура ПБ одинакова для добавок бутадиена, а введение “чужих” мономеров – изопрена и пиперилена понижает содержание 1,4-транс-звеньев до 88 и 84% соответственно.

Во всех случаях максимальный выход ПБ проявляется уже при эквимольном количестве добавок диенов к соединению ванадия. ММ понижается до некоторого предела при увеличении содержания активирующего диена в катализаторе (рис. 4). Последнее обстоятельство, а также повышенная активность системы III с добавками разных диенов по сравнению с рабочими параметрами комплекса II может быть связана с увеличением как числа активных центров, так и их реакционной способности. Например, факт изменения k_p доказан опытами по определению кинетических параметров *цис*-1,4-полимеризации бутадиена на комплексных лантанидных катализаторах, приготовленных с добавками различных диенов. Предполагается, что молекула диена входит в активный центр полимеризации в качестве постоянного компонента [17]. Результаты аналогичных экспериментов для системы III с добавками пиперилена будут представлены ниже.

Возможность существования нескольких типов активных центров, а также их эволюция наблюдается в системе III при увеличении T_f выше 50°C (рис. 5), что выражается в экстремальной зависимости микроструктуры и $[\eta]$ от T_f . Вероятно, это связано с более полным протеканием обменных процессов между различными алюминийалкилами: “свободными” и входящими в каталитические комплексы, а также дальнейшей дезактивацией менее стереоспецифичных активных центров.

Для определения кинетических параметров полимеризации была выбрана система III, выдержанная 30 мин при 0°C, с добавками бутадиена или пиперилена (соотношение диен : V = 5).

Общий вид кинетических кривых полимеризации не зависит от способа приготовления катализатора. Они характеризуются высокой начальной скоростью, далее в течение длительного времени происходит незначительное нарастание выхода ПБ (рис. 6). Индукционный период не наблюдается, т.е. инициирование существенно не влияет на скорость полимеризации бутадиена. Стационарный характер полимеризации сохраняется до конверсии ~30–35%. В то же время среднечисленная молекулярная масса ПБ растет только в самом начале полимеризации и практически не меняется при конверсии мономера выше 15% (рис. 7). Неожиданно оказалось, что содержание 1,4-транс-звеньев в ПБ, полученном на каталитической системе I, понижается с увеличением времени полимеризации (рис. 6). В случае использования комплексов II и III

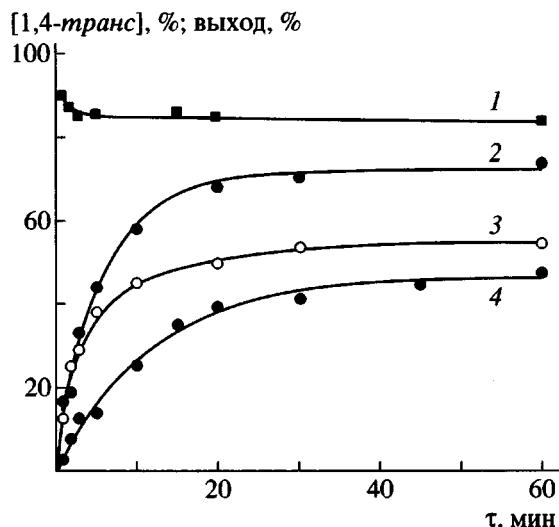


Рис. 6. Зависимость содержания 1,4-транс-звеньев (1) и выхода ПБ (2-4) от времени полимеризации на системах I (1, 3), III (2), II (4).

микроструктура полимера не зависит от указанного выше параметра. Это также подтверждает, что при разном способе приготовления катализатора может формироваться несколько типов активных центров, различающихся по активности, стереоспецифичности и стабильности.

На рис. 8а приведена зависимость выхода и молекулярных характеристик ПБ от концентрации мономера при полимеризации бутадиена на системе III. Характерна независимость конверсии мономера в широком интервале содержания бутадиена в реакционной массе, $[\eta]$ продукта реакции увеличивается, а содержание 1,4-транс-звеньев понижается с повышением концентрации диена. При этом возрастает количество 1,2-звеньев; 1,4-цис-структуры в ПБ не зафиксированы. Известно, что в случае титановых *цис*-регулирующих систем наблюдается повышение доли 1,4-транс-звеньев за счет понижения содержания 1,4-цис-звеньев при малых концентрациях бутадиена. Это связано с *анти-син-изомеризацией* π -аллильных активных центров полимеризации [16, 17]. Вероятно, схожие процессы изомеризации имеют место и для изучаемого комплекса, так как “предшественниками” как 1,4-цис-, так и 1,2-звеньев в полидиенах являются *анти- π -аллильные* активные центры [16]. Изменение способа приготовления катализитической системы не вносит принципиальной разницы в наблюдалемую картину. Имеет место первый порядок реакции полимеризации по мономеру для всех трех систем, т.е. можно считать, что лимитирующей ста-

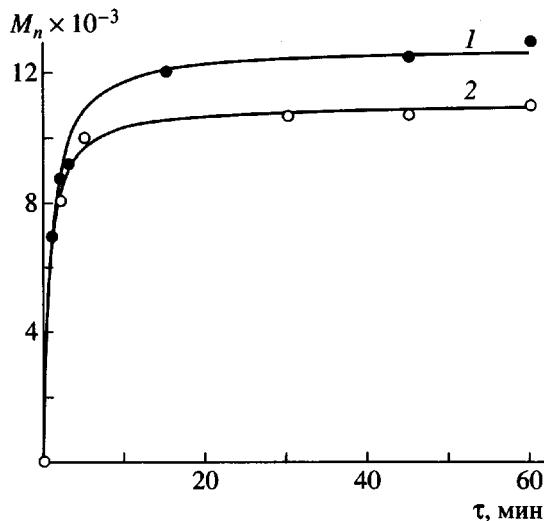


Рис. 7. Зависимость среднечисленной молекулярной массы ПБ от времени полимеризации на системах I (1) и III (2).

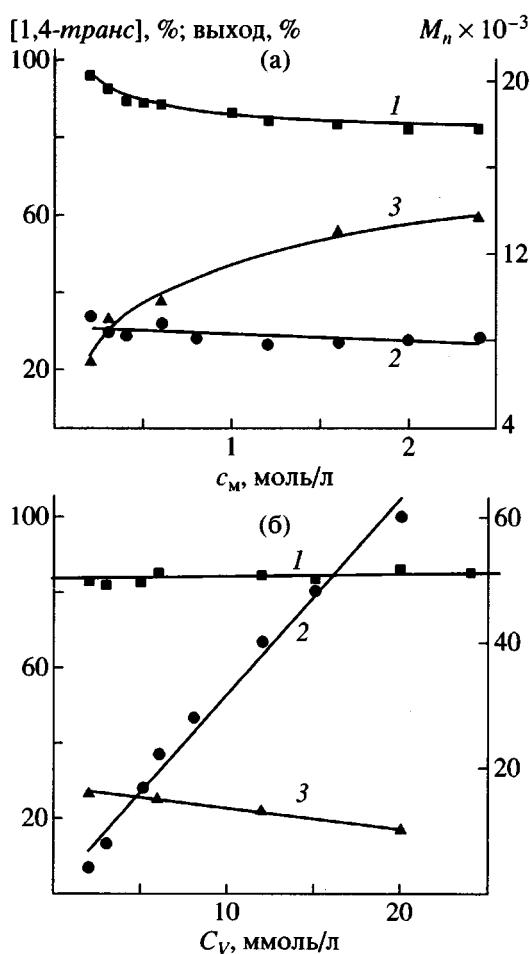


Рис. 8. Зависимость содержания 1,4-транс-звеньев (1), выхода (2) и M_n (3) ПБ от концентрации мономера (а) и катализатора (б); система III. Время полимеризации 2 мин.

Кинетические параметры полимеризации бутадиена на катализитических системах I–III ($T = 25^\circ\text{C}$, толуол, $c_m = 1.0$, $c_V = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, время полимеризации 30 мин, $\tau_\Phi = 30$ мин, $T_\Phi = 0^\circ\text{C}$, бутадиен: V = 5.0)

Катализитическая система	Значения k_p (л/моль мин), рассчитанные из уравнений			k_0^M	k_0^{Al}	$c_a, \% \text{ от } VOCl_3$
	(1)	(2)	(5)	л/моль мин		
I	240	250	260	0.4	3.0	6.4
II	210	270	260	0.3	2.5	7.1
III (диен–бутадиен)	260	250	280	0.7	5.6	8.2
III (диен–пиперилен)	230	220	240	0.3	2.0	15.3

дией является комплексообразование мономера с металлом активного центра.

Влияние концентрации катализатора c_V на выход ПБ (симбатное) и его ММ (антибатное) типично для циглеровских систем и не зависит от способа приготовления системы $VOCl_3$ –ТИБА. Микроструктура ПБ в изученных условиях практически не меняется в случае системы III (рис. 8б), а при полимеризации на катализаторе, приготовленном *in situ*, содержание 1,4-*транс*-звеньев в полимере монотонно понижается с 92 до 84% при варьировании c_V от 2 до 20 ммоль/л. Порядок реакции по катализатору близок к единице (0.96–0.98) для обеих систем.

Таким образом, для полимеризации бутадиена на системах I и III справедливо уравнение

$$w = k_p c_m c_a, \quad (6)$$

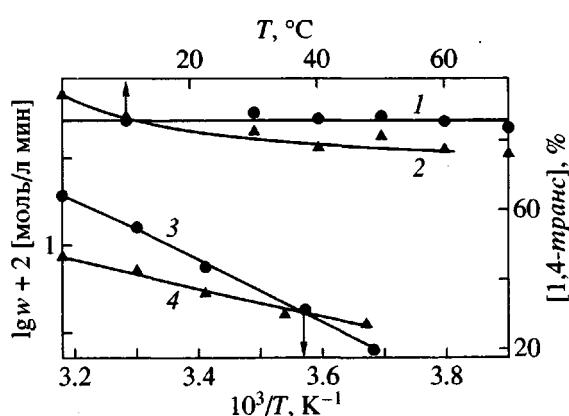


Рис. 9. Содержание 1,4-*транс*-звеньев (1, 2) в ПБ и скорость процесса (3, 4) при разной температуре полимеризации в присутствии систем I (1, 3) и III (2, 4). Время полимеризации 5 мин.

где w – скорость полимеризации, что типично для большинства циглеровских катализаторов при полимеризации диенов.

Из зависимостей молекулярных масс ПБ от времени полимеризации и концентраций мономера и ТИБА (уравнения (1)–(6)) рассчитаны кинетические параметры полимеризации бутадиена на системах I и III (таблица).

Показано, что использование различных способов обработки экспериментальных данных приводит к близким результатам.

Повышенная активность комплекса $VOCl_3$ –пиперилен–ТИБА связана не с увеличением реакционной способности активных центров, а с ростом их концентрации (таблица). Поэтому нельзя однозначно утверждать, что диен, введенный в катализатор до полимеризации, будет находиться в составе активного центра все время и определять его реакционоспособность.

Таким образом, k_p практически не зависит от способов приготовления систем $VOCl_3$ –ТИБА, т.е. образующиеся активные центры имеют близкую реакционную способность. В то же время имеется различие в константах передачи цепи на мономер и алюминийалкил при полимеризации на сравниваемых системах. Заметна значительная скорость передачи цепи на мономер. Степень превращения исходного соединения переходного металла в активный центр полимеризации невысока (таблица), что типично для катализитических систем циглеровского типа [1, 2].

Наличие нескольких типов активных центров в системах I и III хорошо заметно при варьировании температуры полимеризации. Так, суммарные энергии активации полимеризации в диапазоне 0–60°C (рис. 9) различаются практически в 2 раза и равны 19.2 ± 3.6 и 37.6 ± 6.8 кДж/моль соответственно. Кроме того, повышение темпера-

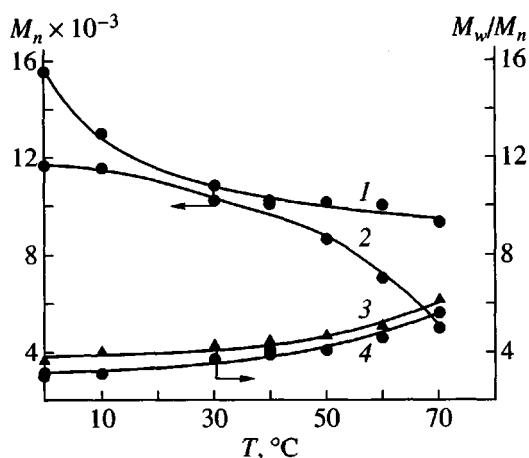


Рис. 10. Молекулярные характеристики ПВ, полученного на системах I (1, 3) и III (2, 4) при разной температуре полимеризации. Время полимеризации 60 мин.

туры полимеризации приводит к понижению содержания 1,4-транс-звеньев в ПВ, полученного на системе I (рис. 9). Микроструктура полимера при полимеризации на комплексе III не зависит от температуры полимеризации. Различие наблюдается и в молекулярных характеристиках ПВ, образующегося в присутствии систем I и III при изменении температуры полимеризации (рис. 10).

Ранее для полимеризации изопрена в аналогичных условиях на системе VOCl_3 -ТИБА, сформированной отдельно при низких температурах, получены следующие данные [14]: $k_p = 80$ л/моль мин, $c_a = 3\%$ от содержания переходного металла, введение в катализатор изопрена в качестве активирующей добавки удваивает последнюю величину, не влияя на k_p ; суммарная $E_a = 38.0 \pm 2$ кДж/моль; константа передачи цепи на алюминийалкил близка (3.1 л/моль мин), а k_0^M значительно ниже (0.07 л/моль мин), чем при полимеризации бутадиена (таблица). Приведенные значения k_p и c_a для бутадиена и изопрена показывают, что их величины определяются для одной и той же катализической системы природой полимеризующегося диена.

Таким образом, условия приготовления катализических систем VOCl_3 -ТИБА и условия полимеризации влияют на выход и молекулярные характеристики полимера, что связано, вероятнее всего, с вариацией состава активных центров полимеризации. Возможной причиной указанного различия является вхождение разных алюминий-алкилов (как исходного ТИБА, так и образующихся в результате обменных реакций триалкил-

алюминия с VOCl_3) в биметаллический активный центр. Влияние концентрации мономера на микроструктуру ПВ указывает на формирование 1,4-транс-структур через стадию анти-син-изомеризации активных центров изученных систем. Сравнение кинетических параметров полимеризации бутадиена и изопрена на системе VOCl_3 -ТИБА подтверждает роль мономера в элементарных актах формирования активного центра, роста и ограничения длины полимерной цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Boor I.J. Ziegler Natta Catalysts and Polymerization. New York; San Francisco: Academic, 1979.
- Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990.
- Стереорегулярные каучуки / Пер. с англ. под ред. Солтмена У. М.: Мир, 1981. Ч. 1.
- Шаталов В.П., Кривошеин В.В., Юдин В.П. Израйлит Л.Я., Радугина В.Н. Синтетический транс-1,4-полиизопрен. Сер. Пром-сть синтетического каучука. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1976.
- Захарьян А.А., Багдасарьян А.Х., Бондаренко Г.Н., Маковецкий К.Л. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 9. С. 1425.
- Петров Г.Н., Коротков А.А. // Полимеризация изопрена комплексными катализаторами. М.; Л.: Химия, 1964.
- Козлов В.Г., Будтов В.П., Нефедьев К.В., Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 2. С. 411.
- Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
- Natta G., Porri L., Mazzei A. // Chimie et industrie. 1959. V. 41. № 2. P. 116.
- Natta G., Porri L., Corradini P., Morero D. // Chimie et industrie. 1958. V. 40. № 5. P. 362.
- Петров Г.Н., Коротков А.А. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. № 3. С. 632.
- Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р., Минченкова Н.Х., Муллагалиев И.Р., Минскер К.С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 4. С. 892.
- Монаков Ю.Б., Марцина В.Г., Муллагалиев И.Р., Шакирова А.М., Сорокина Г.А., Баженов Ю.П., Рафиков С.Р. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 2. С. 386.
- Lovering E.G., Wright W.B. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1968. № 1. P. 148.

15. Дубникова И.Л., Мешкова И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1101.
16. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1985.
17. Monakov Yu.B., Sabirov Z.M., Minchenkova N.Kh. // Mendeleev Communications. 1993. № 3. P. 85.
18. Муллагалиев И.Р., Марцина В.Г., Монаков Ю.Б. и др. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1980. Сб. 8. С. 3.

Preparation of a $\text{VOCl}_3\text{-Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3$ Catalytic System and Kinetic Parameters of Butadiene Polymerization

I. R. Mullagaliev, A. R. Kil'diyarov, I. A. Ionova, V. T. Danilov, and Yu. B. Monakov

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

Abstract—The polymerization of butadiene catalyzed by the $\text{VOCl}_3\text{-Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3$ catalytic system in toluene at 25°C was studied. The maximum activity of the catalyst corresponds to $\text{Al} : \text{V} = 4.0$. The as-prepared polymer contains 90% *trans*-1,4 and 10% 1,2 units. The kinetics of polymerization was studied, and the molecular characteristics of PB were estimated. As evidenced by the experimental data, the method of preparing the catalytic complex and the polymerization conditions affect the above parameters. It is assumed that several types of bimetallic active centers containing various aluminum alkyls and differing in activity, stereospecificity, and stability exist.