

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2000, том 42, № 8, с. 1269–1274

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541(64+127):546.881:547.315.2

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕНТРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПО КИНЕТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В транс-РЕГУЛИРУЮЩИХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА¹

© 2000 г. Н. Н. Сигаева, Е. А. Широкова, И. Р. Муллагалиев, И. А. Ионова,
В. П. Будтов, Ю. Б. Монаков

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

Поступила в редакцию 17.11.1999 г.
Принята в печать 26.01.2000 г.

На основании экспериментально полученных кривых ММР полибутадиена с помощью метода регуляризации Тихонова найдены распределения по кинетической активности центров полимеризации ионно-координационных каталитических систем $\text{VOCl}_3\text{--Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. Полимодальный вид кривых распределения по кинетической активности указывает на наличие нескольких типов активных центров, изменяющих свою кинетическую активность в процессе полимеризации бутадиена.

Известно, что 1,4-*транс*-полибутадиен и 1,4-*транс*-полиизопрен являются высококристаллическими полимерами с хорошими когезионными свойствами и используются в клеевых композициях, для изготовления пленок, ортопедических изделий и т.д. Однако, кроме практической значимости 1,4-*транс*-регулирующих каталитических систем, не менее важен и теоретический аспект, поскольку полученные результаты могут явиться вкладом в разработку общей модели процессов ионно-координационной полимеризации диеновых углеводородов.

Полидиены с преимущественно 1,4-*транс*-структурой получают при применении галогенидов металлов IV–V групп в сочетании с алюминийалкилами [1]. Наиболее изученными являются системы на основе соединений ванадия (VCl_3 , VCl_4 , VOCl_3) и триалкилов алюминия, позволяющие получать 1,4-*транс*-полимеры бутадиена, изопрена и пиперилена [2, 3]. Эти системы обладают хорошей *транс*-регулирующей способностью (от 80 до 99% *транс*-звеньев) и высокой активностью, а 1,4-*транс*-поли-

диены, получаемые на них, высокомолекулярны и имеют широкое, по сравнению с теоретически предсказываемым, ММР.

Причиной широкого ММР, как и в случае полидиенов [4], получаемых на *цис*-регулирующих каталитических системах, по-видимому, является наличие нескольких типов активных центров, отличающихся по кинетической активности. Однако работ по выявлению распределений центров полимеризации ванадиевых каталитических систем по кинетической активности в литературе практически нет.

В связи с этим настоящая работа посвящена нахождению распределений по кинетической активности центров полимеризации каталитической системы $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ (**ТИБА**) при получении 1,4-*транс*-полибутадиена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию бутадиена проводили в толуоле при 25°C в условиях, исключающих попадание в реакционные сосуды влаги и воздуха. Каталитическую систему готовили *in situ*, когда в раствор мономера в толуоле вводили последовательно то-

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

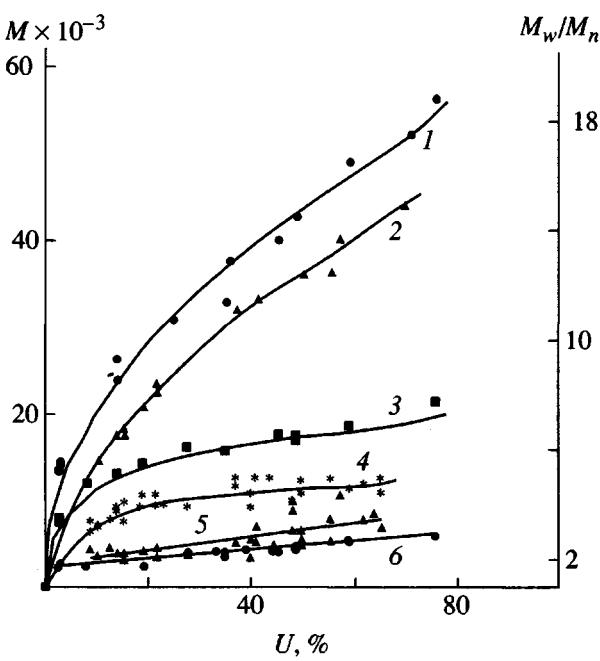


Рис. 1. Зависимость M_w (1, 2), M_n (3, 4) и M_w/M_n (5, 6) от конверсии бутадиена U при его полимеризации на катализитической системе VOCl_3 -бутадиен-ТИБА “отдельно” (1, 3, 6) и VOCl_3 -ТИБА *in situ* (2, 4, 5). Здесь и на рис. 2–7: толуол, 25°C, $c_m = 1.0$ моль/л, $c_k = 5.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $\text{Al} : V = 4$.

луольные растворы $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ и VOCl_3 , а также “отдельно”. Согласно второму способу, катализитический комплекс готовили предварительно путем слияния растворов VOCl_3 и $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ с добавкой небольшого количества мономера (бутадиен: $V = 5.0$) и последующей выдержкой в течение 0.5 ч при 0°C. Независимо от способа формирования максимум активности катализитической системы (наибольший выход полимера) проявлялся при соотношении $\text{Al} : V = 4.0$.

Микроструктуру полимеров оценивали методом ИК-спектроскопии на приборе “Specord M-80” [5]. Исследованные образцы ПБ содержали 83–90% 1,4-транс- и 17–10% 1,2-звеньев.

Все исследованные образцы содержали гель-фракцию в количестве не более 1%.

M_w , M_n и ММР полидиенов определяли на гель-хроматографе “Waters” при температуре 80°C, элюент толуол. Систему колонок калибровали по ПС стандартам с узким ММР ($M_w/M_n \leq 1.2$), используя универсальную зависимость Бенуа [6] и уравнение, связывающее ММ 1,4-транс-полибутадиена с характеристической вязкостью [7]. Кривые ММР корректировали на приборное уширение методом [8].

Распределение по кинетической неоднородности находили методом регуляризации Тихонова согласно методике, описанной в работах [4, 8–10].

В случае катализатора с различающимися по вероятностям обрыва цепи активными центрами ММР полимера определяется выражением

$$q_w(M) = \int_0^{\infty} \phi(\beta) M \beta^2 \exp(-\beta M) d\beta \quad (1)$$

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

Переходя к новым переменным $x = \ln M$, $s = \ln \beta$, $U_\delta(x) \equiv q_w(M)$, уравнение (1) можно представить в виде интегрального уравнения Фредгольма первого рода

$$\int_{-\infty}^{\infty} K(x, s) Z(s) ds = U_\delta(x), \quad (2)$$

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

Решение уравнения (2) относится к классу некорректно поставленных задач; его проводили методом регуляризации Тихонова. Для отыскания решения (2) 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.

$$\int_c^d \left[\int_a^b K(x, s) Z(s) ds - U_\delta(x) \right]^2 dx \leq \delta^2 \quad (3)$$

Во-вторых, необходимо минимизировать по $Z(s)$ функционал Тихонова

$$M_\alpha[Z] = \int_c^d \left[\int_a^b K(x, s) Z(s) ds - U_\delta(x) \right]^2 dx + \alpha \int_a^b \left[Z^2(s) + \left(\frac{dz}{ds} \right)^2 \right] ds, \quad (4)$$

где числовой параметр регуляризации $\alpha > 0$.

Решение уравнения (2) 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 , M_n и M_w/M_n полибутадиена от конверсии мономера. Видно, что значения M_w повышаются в течение всего периода полимеризации. В то же время значения M_n вначале увеличиваются, но при достижении выхода полибутадиена 10–30% этот рост прекращается. В результате полидисперсность (M_w/M_n) с увеличением конверсии возрастает от 2 до 4. Скорость полимеризации диена остается постоянной вплоть до глубоких степеней конверсий.

Видно, что способ формирования (*in situ* и “отдельно”) катализитической системы практически не оказывает влияние на уровень молекулярных характеристик получаемого полидиена: ММ и MMP близки по значениям.

Кривые MMP 1,4-*транс*-полибутадиена, полученные при различных значениях конверсии мономера, приведены на рис. 2. При малых временах полимеризации кривые несимметричны с расширением в низкомолекулярную область. С увеличением конверсии происходит смещение пика в сторону больших ММ, с одновременным расширением как в низкомолекулярную, так и в высокомолекулярную области. При больших степенях конверсии наблюдается несимметричность пиков в высокомолекулярной области с переходом в бимодальность.

Из экспериментально определенных кривых MMP были найдены функции распределения по кинетической активности центров полимеризации (рис. 3). Видно, что представленные кривые полимодальны с хорошо разрешимыми максимумами, обозначенные на рисунке, как пик II и пик III. Отдельно находится экстремум, расположенный в низкомолекулярной области (I). Если предположить, что каждому максимуму кривой распределения соответствует по крайней мере один тип активных центров с данной вероятностью обрыва макромолекулярной цепи, то их число в процессе полимеризации изменяется от двух до трех. С увеличением степени конверсии происходит некоторое смещение максимумов в область более высоких ММ и перераспределение их относительной интенсивности. Аналогичное изменение кривых распределения по кинетической активности при полимеризации бутадиена наблюдали для *цис*-регулирующей лантанидсодержащей катализитической системы. Но сами кривые распределения по кинетической активности располагались в более высокомолекулярной области и различалось четыре пика, соответствующих различным типам активных центров [4].

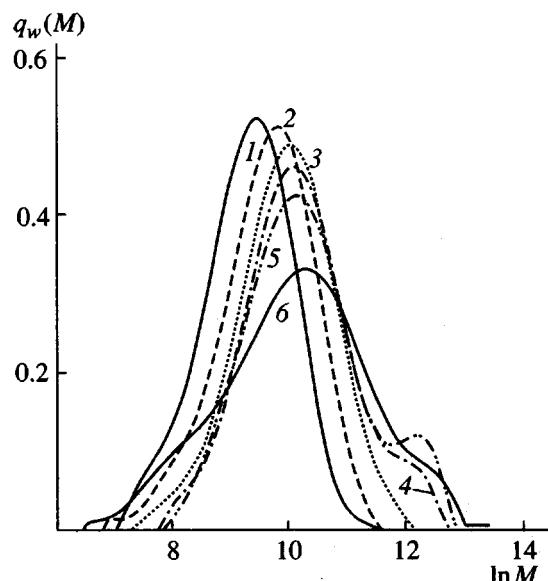


Рис. 2. Кривые MMP *транс*-полибутадиена, полученного на катализитической системе VOCl_3 -бутадиен-ТИБА, “отдельно”. Конверсия мономера 2.5 (1); 14.0 (2); 34.7 (3); 45.0 (4); 58.7 (5) и 65.5% (6).

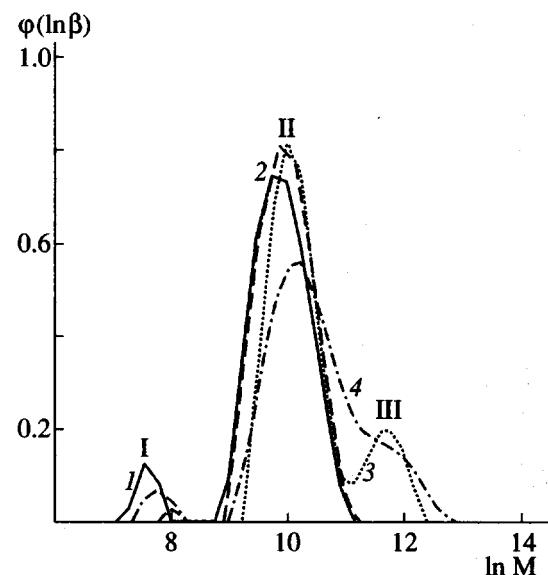


Рис. 3. Кривые распределения по кинетической активности катализитической системы VOCl_3 -бутадиен-ТИБА “отдельно”. Конверсия мономера 16 (1); 27.5 (2); 58.6 (3) и 75.5% (4).

Полагая, что отклонения параметров активных центров от максимума носят статистический характер, кривые $\phi(\ln \beta) - \ln M$ были разбиты на отдельные “гауссовые функции”. Это дало возможность оценить относительный вклад каждого типа активных центров и проследить за их изменениями в процессе полимеризации.

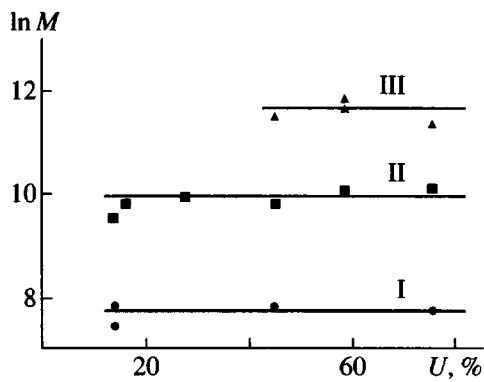


Рис. 4. Зависимость положения максимумов кривой распределения по кинетической активности (пика I-III) от конверсии бутадиена. Каталитическая система VOCl_3 -бутадиен-ТИБА “отдельно”.

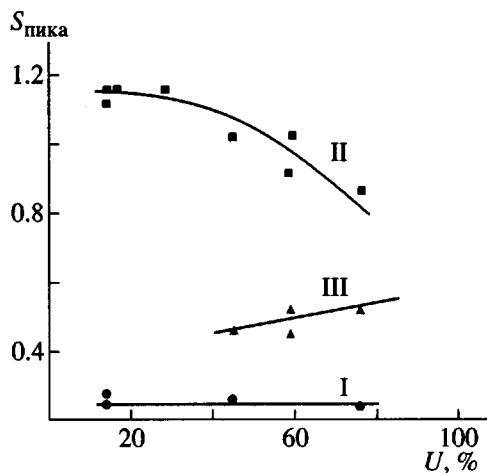


Рис. 5. Изменение интенсивности кинетической активности центров полимеризации бутадиена от конверсии, раздельно для каждого пика. Каталитическая система VOCl_3 -бутадиен-ТИБА “отдельно”.

Разложение сложной кривой $\phi(h)$ на ряд элементарных функций распределения предполагает выполнение условия

$$\phi(h) = \sum_{k=1}^n p_k f_k(h) + p_0 f_0(h), \quad (5)$$

где n – число максимумов на кривой, $f_k(h)$ – соответствующие нормированные элементарные функции, $f_0(h)$ – остаточный фоновый сигнал, p_k и p_0 – соответствующий статистический вес, причем

$$\sum p_k + p_0 = 1$$

Использовали оптимизационную процедуру, позволяющую разложить сложную функцию на элементарные составляющие – “гауссовые” функции. Задача сводилась к поиску минимума целевой функции $\Phi(z)$ в пространстве $2n$ переменных

$$\Phi(z) = \sum_{i=1}^m \left[\phi(h_i) - \sum_{k=1}^n \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_k} \exp\left(-\frac{(h_i - h_k)^2}{2\sigma_k^2}\right) \right]^2 \quad (6)$$

Для уменьшения времени расчета начальные значения h_k выбирали визуально в области положения максимума k -го пика. Параметры ширины “гауссовой” функции σ_k принимали фиксированными для всех k и равными единице.

С помощью полученной методики и программ функции $\phi(\ln\beta)$ были разбиты на отдельные пики. При этом положения максимумов (рис. 4), как и для *цис*-регулирующей лантанидсодержащей системы, в течение всего процесса полимеризации практически не изменяются. Таким образом, каждый активный центр как бы синтезирует макромолекулы определенной длины.

Изменения площадей пиков, соответствующих изменению интенсивности кинетической активности каждого типа активных центров при *транс*-полимеризации бутадиена, приведены на рис. 5. Видно, что активные центры, соответствующие максимуму на кривой распределения, генерирующему самые низкомолекулярные фракции (пик I), практически не изменяют своей активности в ходе всего процесса полимеризации и имеют очень небольшую интенсивность. Активность центров, соответствующих второму максимуму (пик II), производящему макромолекулы с молекулярной массой 10^4 , уменьшается. Площади пиков третьего типа (пик III), появляющегося в процессе полимеризации, растут. Аналогичные изменения интенсивности пиков наблюдались и для лантанидной *цис*-регулирующей системы [4].

Вид зависимостей молекулярных характеристик, полученных для 1,4-*транс*-полибутадиена, от концентрации компонентов каталитической системы и мономера типичен для циглеровских каталитических систем. С увеличением содержания мономера c_m значения M_w и M_n растут, а с повышением концентрации катализатора c_k и алюминийорганического соединения (соотношения $\text{Al} : \text{V}$) – падают. Ход зависимости M_w и M_n от концентрации катализатора и соотношения $\text{Al} : \text{V}$ практически совпадает, что свидетельствует о влиянии на ММ концентрации алюминийорганического соединения (рис. 6).

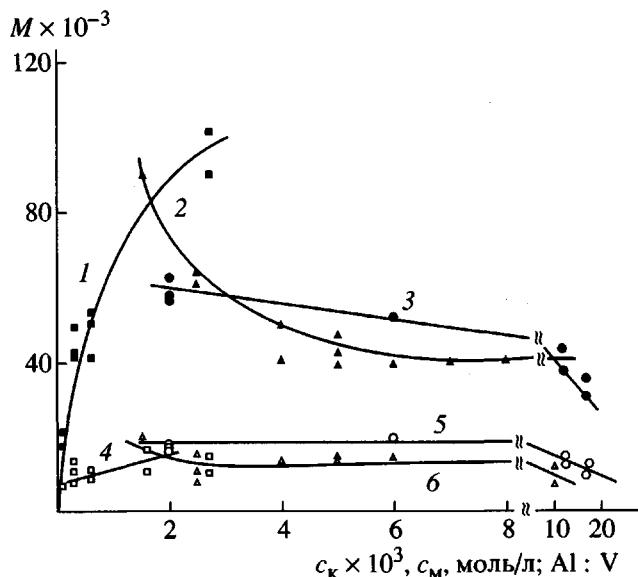


Рис. 6. Зависимость M_w (1–3) и M_n (4–6) от концентрации бутадиена (1, 4), катализатора (3, 5) и соотношения $\text{Al} : V$ (2, 6). Каталитическая система VOCl_3 -бутадиен-ТИБА “отдельно”.

Изменения интенсивности кинетической активности трех типов активных центров исследуемых каталитических систем при различных концентрациях катализатора и соотношениях $\text{Al} : V$ приведены на рис. 7а. Видно что, как и для зависимости молекулярных масс, ход зависимости интенсивности кинетической активности отдельных пиков от соотношения $\text{Al} : V$ и концентрации катализатора практически совпадает. Это свидетельствует о том, что на изменение вероятности процессов передачи макроцепи оказывает влияние концентрация алюминийорганического компонента, а не концентрация соединения ванадия. Кинетическая активность первого пика не изменяется. Для второго пика активность увеличивается, а для третьего – активность падает с повышением содержания АОС в каталитической системе.

Изменение интенсивности кинетической активности центров полимеризации бутадиена на изучаемой каталитической системе от концентрации мономера для каждого пика приведены на рис. 7б. Как и в предыдущих случаях, активность первого пика практически не изменяется и имеет небольшую величину. Увеличение концентрации мономера приводит к росту активности центров, генерирующих высокомолекулярную фракцию и уменьшению второго пика, проявляющего наибольшую активность.

Таким образом, для ванадиевых *транс*-регулирующих каталитических систем на начальных

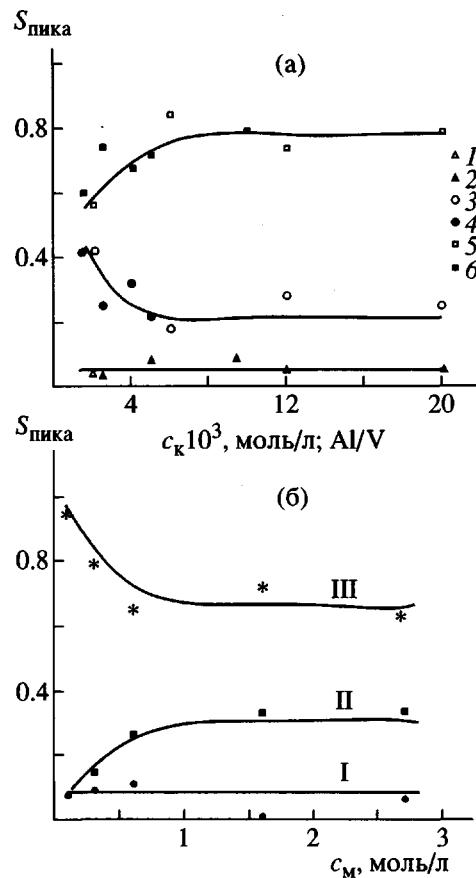


Рис. 7. Изменение интенсивности кинетической активности центров полимеризации бутадиена, раздельно для каждого пика в зависимости от концентрации катализатора (1, 3, 5) и соотношения $\text{Al} : V$ (2, 4, 6) (а), а также от концентрации мономера (б). а: пик I (1, 2), III (3, 4) и II (5, 6); б: номера кривых соответствуют номерам пиков. Каталитическая система VOCl_3 -бутадиен-ТИБА “отдельно”.

стадиях полимеризации выявлено два типа активных центров. С увеличением конверсии мономера их число достигает трех.

С учетом того, что *транс*-стереоспецифичность действия сохраняется в течение всего периода полимеризации, можно предположить, что различие по интенсивности кинетической активности обусловлено входжением в активный центр (*изо*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{VCl}_2$) и сочетаний (*изо*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{VCl}_2$ с $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ и(или) с $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (*изо*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$) и(или) с $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$). Данные алюминийалкилы могут образовываться при взаимодействии ТИБА с VOCl_3 [11].

Предполагаемые активные центры могут отличаться по константам скорости роста макромолекулярной цепи, константам скорости передачи цепи на мономер и алюминийорганический

компонент, но иметь близкую стереорегулирующую способность. Однако на данном этапе исследований не представляется возможным установить, какой из приведенных типов активных центров проявляет кинетическую активность, соответствующую трем максимумам полученных нами кривых распределения.

Таким образом, на основании экспериментально найденных кривых ММР полидиенов с помощью метода регуляризации Тихонова получены кривые распределения по кинетической активности центров полимеризации ванадиевых ионно-координационных каталитических систем. Полимодальный вид кривых распределения по кинетической активности указывает на наличие нескольких типов активных центров, изменяющих свою кинетическую активность в процессе полимеризации диенов. Показано влияние концентрации бутадиена, VOCl_3 и триизобутилалюминия на изменение активности трех типов центров полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стереорегулярные каучуки / Под ред. Солтмена У. М.: Мир, 1981. Ч. I.
2. Patterson D.B., Halasa A.F. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 7. С. 1583.
3. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990.
4. Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Широкова Е.А., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 1999. Т. 365. № 2. С. 221.
5. Anderson J.N., Barsan M.L., Adams H.F. // Rubber Chem. and Technol. 1972. V. 49. № 5. P. 1270.
6. Benoit H., Crubisic L., Rempp P. A. // J. Polym. Sci. B. 1967. V. 5. № 9. P. 753.
7. Кренцель Б.А. // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 303.
8. Кислов Е.И., Зотиков Э.Г., Подосенова Н.Г., Пономарева Е.Л., Будтов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1910.
9. Будтов В.П., Зотиков Э.Г., Пономарева Е.Л., Гандельман М.И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 1094.
10. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986.
11. Петров Г.Н., Коротков А.А. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. № 3. С. 632.

Distribution of Active Centers by Catalytic Activity in Butadiene Polymerization with *trans* Regulating Vanadium Catalytic Systems

N. N. Sigaeva, E. A. Shirokova, I. R. Mullagaliev, I. A. Ionova,
V. P. Budtov, and Yu. B. Monakov

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

Abstract—The distribution of active centers in polymerization of butadiene initiated by ion-coordination $\text{VOCl}_3\text{-Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3$ catalytic systems was studied by the Tikhonov regularization method using the experimental molecular mass distribution curves. The polymodal pattern of the distribution curves by catalytic activity indicates the existence of several types of active centers changing their catalytic activity during the process.