

УДК 541.64.547.315.2

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО КИНЕТИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{VOCl}_3\text{-TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПИПЕРИЛЕНА<sup>1</sup>

© 2002 г. Н. Н. Сигаева, Е. А. Широкова, В. П. Будтов, Т. С. Усманов, Ю. Б. Монаков

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

Поступила в редакцию 16.07.2001 г.

Принята в печать 18.10.2001 г.

Решением обратной задачи ММР полипиперилена при различных степенях конверсии выявлено три типа активных центров, ведущих полимеризацию *цис*- и *транс*- пиперилена на катализитической системе  $\text{VOCl}_3\text{-TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ . Степень кинетической неоднородности центров полимеризации зависит от концентрации мономера, конверсии, соотношения компонентов катализитической системы, температуры. Изменение условий полимеризации не отражается на соотношении констант скорости роста и передачи цепи на отдельных типах активных центров, но оказывает влияние на их концентрацию.

Пиперилен является крупнотоннажным отходом ряда производств нефтехимической промышленности. В значительных количествах он образуется в процессе синтеза мономеров, используемых при получении синтетического каучука. Вовлечение пиперилена в производство в качестве мономера для получения различных полимеров – актуальная задача. Так, в последнее время *транс*-полипиперилен находит применение в качестве ингредиента резиновых смесей для повышения их когезионной прочности, в kleевых композициях, при получении термопластических материалов и т.д.

Известно, что ванадиевые катализитические системы позволяют получать полидиены с преимущественным содержанием 1,4-*транс*-звеньев [1]. Однако активность двухкомпонентных ванадиевых систем при полимеризации пиперилена невысока, малы и значения ММ образующихся полимеров.

Повышение эффективности ванадиевой системы  $\text{VOCl}_3\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  в полимеризации пипери-

лена может быть достигнуто добавкой  $\text{TiCl}_4$  и использованием промежуточной термообработки при дробной (в две порции) подаче триизобутилалюминия (ТИБА) [2]. Авторами [3] было показано, что катализитическая система  $\text{VOCl}_3\text{-TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  позволяет проводить полимеризацию как *цис*-, так и *транс*-изомеров пиперилена, а также их смеси с образованием высокостереорегулярного 1,4-*транс*-полипиперилена. Стереоспецифичность действия, активность катализитической системы и молекулярные характеристики полипиперилена сложным образом зависят от количества добавленной первой порции ТИБА к смеси  $\text{VOCl}_3$  и  $\text{TiCl}_4$ . Так, зависимость активности от соотношения первой порции ТИБА ( $\text{Al}_1$ ) к смеси  $\text{VOCl}_3\text{-TiCl}_4$  ( $\text{Al}_1 : V$ ) описывается кривой с двумя максимумами ( $\text{Al}_1 : V = 0.6$  и  $\text{Al}_1 : V = 1.6$ ) и одним минимумом ( $\text{Al}_1 : V = 1.2$ ). Активность катализатора в реакции роста цепи и его стереоспецифичность коррелируют с содержанием  $\text{V}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$  в катализитической системе при варьировании соотношения  $\text{Al}_1 : V$ . Предполагалось [4], что увеличение активности катализитической системы в реакции роста цепи связано с формированием активных центров, содержащих двойные хлориды ванадия и титана.

Широкое ММР образующегося полипиперилена ( $M_w/M_n = 4\text{--}8$ ) может быть обусловлено нали-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33437), гранта “Ведущие научные школы” (проект 00-15-97322).

E-mail: gip@anrb.ru (Сигаева Наталья Николаевна).

ием нескольких типов активных центров данной катализитической системы. В связи с этим в работе исследовалась кинетическая неоднородность активных центров в катализитической системе  $\text{VOCl}_3\text{-TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  в процессе полимеризации *цис*- и *транс*-изомеров пиперилена.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию *цис*- и *транс*-изомеров пиперилена проводили согласно методике [2]. Катализитический комплекс готовили в ампулах, заполненных очищенным аргоном, путем смешения толуольных растворов  $\text{VOCl}_3$  и  $\text{TiCl}_4$  с первой порцией ТИБА. После добавки первой порции ТИБА полученную суспензию подвергали промежуточной термообработке (время выдержки 1 ч при 130°C). Вторая порция ТИБА ( $\text{Al}_2$ ) подавалась после охлаждения суспензии до -10°C. Отношение ТИБА к исходному  $\text{VOCl}_3$  было постоянным и равным четырем.

Катализитическая система  $\text{VOCl}_3\text{-TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  является гетерогенной и состоит из осадка и растворимой части, причем последняя, будучи отделенной от осадка, активности не проявляет. После добавления катализатора к раствору мономера полимеризационная система переходит в микрогетерогенное состояние [4].

Полученные образцы *транс*-полипиперилена содержали 87–92% 1,4-*транс*- и 8–13% – 1,2-*транс*-звеньев [4].

Значения ММ и MMP определяли методом ГПХ на приборе ХЖ-1304, оснащенном четырьмя стирогелевыми колонками фирмы "Waters" с размерами пор 10<sup>2</sup>–10<sup>6</sup> Å. Колонки градуировали по ПС-стандартам с узким MMP ( $M_w/M_n \leq 1.2$ ). В качестве элюента использовали толуол, скорость подачи 1 мл/мин, температура 70°C. Расчет  $M_w$  и  $M_n$  проводили, используя универсальную зависимость Бенуа [5], и уравнение, связывающее ММ полимера с характеристической вязкостью в толуоле [6], при этом вводили поправку на приборное уширение.

Распределение по кинетической неоднородности рассчитывали из кривых MMP методом регуляризации Тихонова согласно методике, описанной в работах [7, 8].

На рис. 1 представлены кривые распределения по кинетической неоднородности катализитической системы  $\text{VOCl}_3\text{-TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  в процессе полимеризации *транс*-пиперилена при соотношении  $\text{Al}_1 : \text{V} = 1.6$  (второй максимум активности). Видно, что кривые полимодальны и не симметричны. Поскольку каждая точка на кривых распределения характеризует долю активных центров с вероят-

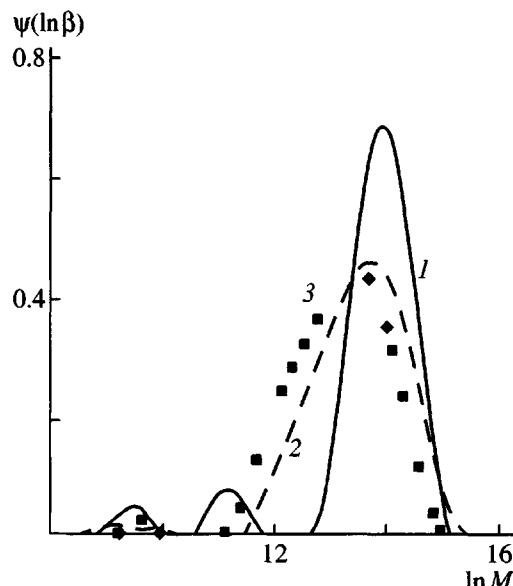


Рис. 1. Кривые распределения по кинетической неоднородности катализитической системы  $\text{VOCl}_3\text{-TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  при полимеризации *транс*-пиперилена. Степень конверсии мономера 14.0 (1), 42.4 (2), 67.7 % (3). Условия полимеризации:  $c_k = 3 \times 10^{-3}$ ,  $c_m = 1.0$  моль/л,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ti} : \text{V} = 0.4$ ;  $\text{Al}_1 : \text{V} = 1.6$ ;  $\text{Al}_2 : \text{V} = 4.0$ .

ностью обрыва цепи, равной  $\beta_1$ , производящих макромолекулы с молекулярной массой  $M_1$ , сам факт наличия распределения  $\psi(\ln \beta)$  свидетельствует о кинетической неоднородности катализитической системы. Каждый пик суммарной кривой распределения соответствует по крайней мере одному типу активных центров с данной вероятностью обрыва макромолекулярной цепи. При разделении кривых распределения на отдельные "гауссовые функции" [9] было выделено три пика, которые отвечали трем типам активных центров, производящим макроцепи с малой, средней и высокой ММ. Положения максимумов каждого пика в процессе полимеризации практически не изменяются, т.е. каждый тип активных центров производит макромолекулы определенной степени полимеризации и характеризуется определенными соотношениями констант скорости реакции передачи и роста цепи.

Площадь под каждой "гауссовой функцией" кривой распределения по кинетической неоднородности  $S_i$ , получаемая при разбиении их на отдельные "гауссовые функции", равна отношению массы  $m_i$  полимера, полученного на  $i$ -м центре, к общей массе полимера  $\sum m_i$ , т.е. соответствует доле полимера, полученного на  $i$ -м центре, или доле мономера, вступившего в полимеризацию на

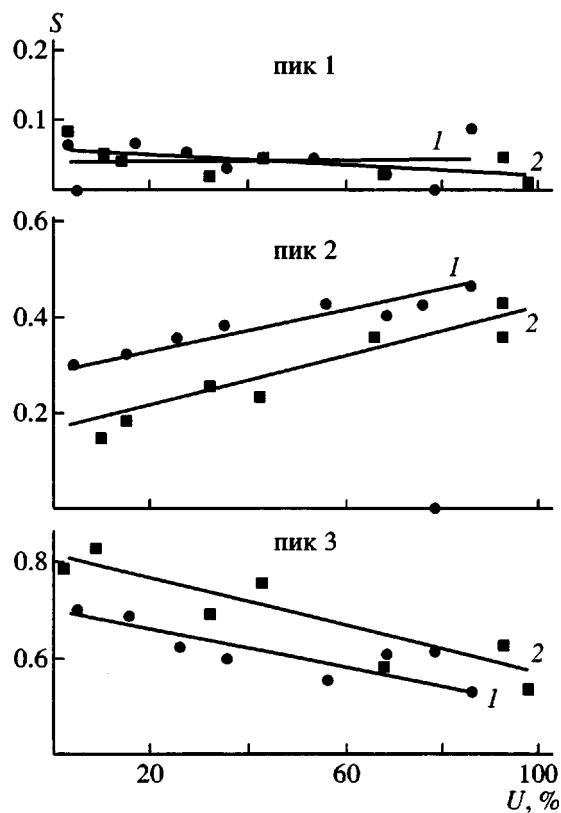


Рис. 2. Зависимость кинетической активности трех типов центров полимеризации (пики 1, 2, 3) от степени конверсии *цис*-пиперилена (1) и *транс*-пиперилена (2). Условия полимеризации те же, что и на рис. 1.

данном типе активных центров. Таким образом,  $S_i$  адекватна кинетической активности, проявляемой данным типом центров полимеризации.

Аналогично были получены кривые распределения по кинетической неоднородности каталитической системы  $\text{VOCl}_3\text{-TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$  при полимеризации *цис*-пиперилена. Кривые распределения также имели несимметричный вид, и при разделении на отдельные пики было выявлено три типа активных центров. Положения максимумов кривых распределения совпадали при полимеризации как *цис*-, так и *транс*-изомеров пиперилена.

Изменения кинетической неоднородности исследуемой каталитической системы в процессе полимеризации *цис*-, *транс*-изомеров пиперилена, сгруппированные для каждого типа активных центров раздельно, приведены на рис. 2. Такое отображение кривых позволяет оценить различия и общность проявлений кинетической неоднородности каталитической системы. При этом, учитывая статистический характер полимериза-

ции, отмечается лишь общая тенденция изменения кинетической неоднородности.

Видно, что кинетические активности отдельных типов активных центров хотя и отличаются по величине, но изменяются подобным образом в процессе полимеризации как *цис*-, так и *транс*-изомеров. Активные центры, соответствующие первому максимуму и продуцирующие низкомолекулярные макромолекулы, имеют невысокую активность, практически не меняющуюся в процессе полимеризации. Площади под вторым максимумом кривых распределения увеличиваются по ходу полимеризации. Третий тип активных центров, соответствующий третьему максимуму, проявляет высокую активность, несколько уменьшающуюся с ростом конверсии мономера.

Поскольку положения максимумов “гауссовых функций” в процессе полимеризации практически не меняются, можно считать, что значения относительных констант передачи цепи для каждого типа центров остаются постоянными. Тогда изменение кинетической активности отдельных типов центров может быть связано только с вариацией их концентрации, при этом суммарная концентрация активных центров разных типов в процессе полимеризации не меняется. Следовательно, изменение кинетической активности отдельных типов активных центров в процессе полимеризации может иметь место только в результате перехода их из одного типа в другой. Возможно, такой переход осуществляется в результате реакций передачи цепи.

Исследовались влияния концентрации мономера, соотношения  $\text{Al}_1 : \text{V}$  и температуры полимеризации на проявление кинетической неоднородности исследуемой каталитической системы.

На рис. 3 приведены изменения кинетической активности центров полимеризации *транс*-пиперилена в зависимости от концентрации мономера раздельно для каждого из трех типов центров. Изменение концентрации мономера не влияет на положения максимумов “гауссовых функций”. Активность первого типа центров полимеризации (пик 1) практически не изменяется и имеет небольшую величину. Увеличение концентрации мономера приводит к росту активности центров, соответствующих пику 2, а для третьего типа центров наблюдается падение кинетической активности. Таким образом, изменение концентрации мономера не влияет на соотношения констант скорости передачи и роста цепи для отдельных типов активных центров, но оказывает влияние на процесс перехода одного типа активных центров в другой.

На рис. 3б показано изменение кинетической активности центров полимеризации катализитической системы при различных соотношениях  $Al_1 : V$ . Видно, что значения площади под пиком 1 невелики и слабо меняются в зависимости от соотношения  $Al_1 : V$ . Активность центров, соответствующих пику 2, незначительно уменьшается, а центров, соответствующих пику 3 – немножко растет.

Кинетические активности трех типов активных центров каталитической системы при разных значениях температуры полимеризации приведены на рис. 3в. С повышением температуры полимеризации площади под пиком 1 практически не изменяются, кинетическая активность центров, соответствующих пику 2, увеличивается, пику 3 – уменьшается. Следовательно, центры, формирующие более длинные цепи и характеризующиеся меньшими значениями относительных констант скорости передачи и роста цепи, проявляют меньшую термическую стабильность.

Обращает на себя внимание то, что независимо от условий полимеризации (концентрации мономера, соотношения  $Al_1 : V$ , и температуры полимеризации) и конверсии мономера активность первого типа центров полимеризации, формирующего низкомолекулярные макромолекулы, невысока.

Как сказано выше, величина  $S_i$  – площадь пика, получаемая при разбиении распределений по активности на отдельные “гауссовые функции”, равна отношению массы  $m_i$  полимера, образованного на  $i$ -м центре, к общей массе полимера  $\sum m_i$ . С учетом того, что  $\sum m_i = c_{m0} M_0 U$  и  $m_i = N_i P_{ni} M_0$  имеем

$$S_i = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{N_i P_{ni}}{c_{m0} U}, \quad (1)$$

где  $P_{ni}$  – среднечисленная степень полимеризации, которая определяется по положению максимума “гауссовой кривой” соответствующего типа центров;  $N_i$  – количество цепей, полученных на  $i$ -м активном центре к моменту конверсии  $U$ ;  $c_{m0}$  – начальная концентрация мономера;  $M_0$  – его молекулярная масса.

Число полимерных цепей  $N_i$ , образованных на  $i$ -м активном центре к моменту конверсии  $U$ , определяется суммой растущих “живых” полимерных цепей (численно равной  $c_{ai}$  – количеству центров полимеризации  $i$ -го типа) и цепей, образованных за счет процессов передачи цепи на ТИБА и мономер

$$N_i = c_{ai} + \frac{k_{mi} c_m + k_{Al1} c_{Al1} c_{ai} c_{m0}}{k_{pi} c_m} U \quad (2)$$

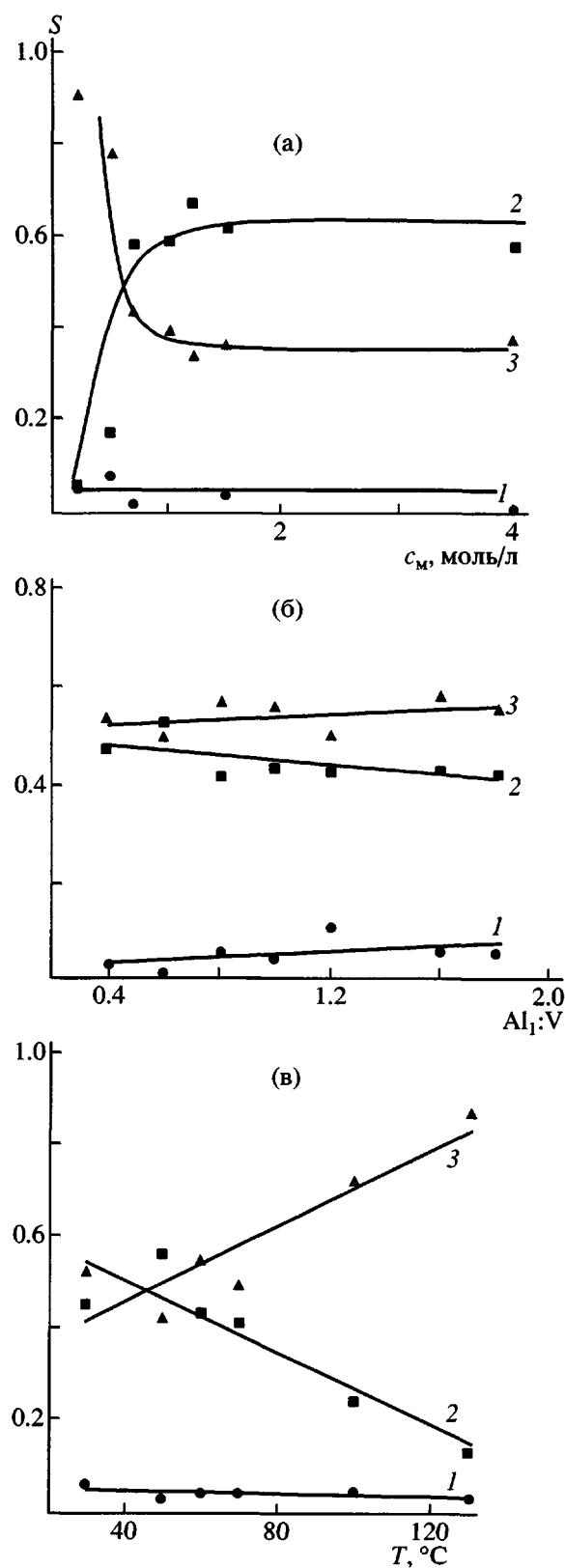


Рис. 3. Зависимость кинетической активности трех типов центров полимеризации *транс*-пиперилена от концентрации мономера (а), соотношения  $Al_1 : V$  (б) и температуры полимеризации (в). 1 – пик 1, 2 – пик 2, 3 – пик 3.

Концентрации трех типов активных центров каталитической системы  $\text{VOCl}_3\text{-TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  при полимеризации *транс*-пиперилена ( $c_m = 1.0$ ,  $c_A = 3 \times 10^{-3}$  моль/л; Ti : V = 0.4; Al<sub>2</sub> : V = 4.0)

Соотношение Al <sub>1</sub> : V	Концентрация активных центров $c_{ai} \times 10^5$ , моль/л				$k_p$ , л/моль мин [4]	$c_a \times 10^5$ моль/л [4]
	$c_{a1}$	$c_{a2}$	$c_{a3}$	$\Sigma c_{ai}$		
0.6	1.70	0.30	0.02	2.02	900	1.8
1.2	2.50	3.20	0.70	6.40	150	7.2
1.6	1.15	0.33	0.16	1.64	1400	1.5

Здесь  $k_{pi}$ ,  $k_{Al_i}$ ,  $k_{mi}$  – константы скорости реакций роста, передачи цепи на ТИБА и мономер соответственно, протекающих на  $i$ -м типе активных центров;  $c_m$  и  $c_{Al}$  – концентрации мономера и ТИБА в системе.

С учетом выражения (1) уравнение (2) можно представить в виде

$$N_i = \frac{S_i c_{m0} U}{P_{ni}} = c_{ai} + \frac{k_{mi} c_m + k_{Al_i} c_{Al} c_{m0} c_{ai}}{k_{pi} c_m} U \quad (3)$$

Как видно из уравнения (3), величина  $N_i$  сложным образом зависит от конверсии  $U$ . Так как полимеризация проводилась в реакторе периодического действия, значения  $c_m$  и  $c_{Al}$  также непостоянны и изменяются. Тем не менее, уравнение (3) позволяет определить концентрацию активных центров каждого типа. Для этой цели строилась зависимость величины  $N_i$  от конверсии мономера  $U$  (рис.4). Экстраполяция кривых к нулевой конверсии, согласно уравнению (3), дает возможность определить  $c_{ai}$  – концентрацию каждого типа активных центров в отдельности и общую концентрацию центров полимеризации  $\sum c_{ai}$ .

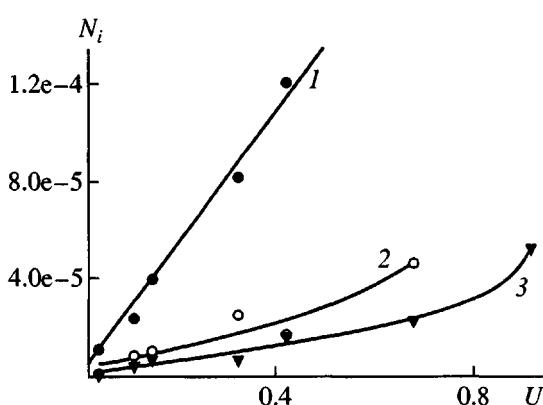


Рис. 4. Зависимость  $N_i$  от конверсии мономера при полимеризации *транс*-пиперилена на каталитической системе  $\text{VOCl}_3\text{-TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ .

В таблице представлены значения концентрации активных центров различных типов при полимеризации *транс*-пиперилена на исследуемой каталитической системе. Там же приведены значения общей концентрации активных центров  $c_a$  и констант скорости роста цепи  $k_p$ , полученные в работе [4]. Суммарные значения концентрации всех типов активных центров удовлетворительно совпадают с полученными в работе [4] величинами общей концентрации центров, что подтверждает адекватность предлагаемой модели.

Таким образом, при полимеризации *цис*- и *транс*-изомеров пиперилена на каталитической системе  $\text{VOCl}_3\text{-TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  выявлено три типа центров, различающихся по кинетической активности в зависимости от конверсии и концентрации мономера, соотношения Al<sub>1</sub> : V и температуры полимеризации. Изменение условий полимеризации не влияет на соотношение констант скорости передачи и роста цепи для отдельных типов активных центров, но оказывает влияние на процесс перехода одного типа центров в другой.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990.
- Пантух Б.И., Розенцвейт В.А., Рафиков С.Р. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 5. С. 1189.
- Сигаева Н.Н., Козлов В.Г., Марцина В.Г., Монаков Ю.Б. // Производство и использование эластомеров. 1991. № 9. С. 7.
- Монаков Ю.Б., Марцина В.Г., Сабиров З.М., Козлов В.Г., Сигаева Н.Н., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2300.
- Benoit H., Grubisic Z., Rempp P. /J. Polym. Sci. B. 1964. V. 5, № 9, P. 753.
- Козлов В.Г., Сигаева Н.Н., Ионова И.А., Филатова Э.С., Марцина В.Г., Монаков Ю.Б. // Пром-сть

- синтетич. каучука, шин и резино-технич. изделий. 1989. № 1. С.9.
7. Будтов В.П., Зотиков Э.Г., Пономарева Е.Л., Гандельсман М.И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 1094.
  8. 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.
  9. Сигаева Н.Н., Широкова Е.А., Муллагалиев И.Р., Ионова И.А., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. / Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1269.

## Kinetic Nonuniformity Distribution of Active Centers in Piperylene Polymerization with a $\text{VOCl}_3\text{-TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ Catalytic System

**N. N. Sigaeva, E. A. Shirokova, V. P. Budtov, T. S. Usmanov, and Yu. B. Monakov**

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

**Abstract**—By solving the inverse problem of molecular mass distribution of polypiperylene at different conversions, three types of active centers in *cis*- and *trans*-piperylene polymerization with the  $\text{VOCl}_3\text{-TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  catalytic system were revealed. The degree of kinetic nonuniformity of polymerization centers depends on monomer concentration, conversion, ratio of the catalytic system components, and temperature. It was shown that changes in polymerization conditions do not influence the ratio of rate constants of chain propagation and chain transfer for the individual types of active centers but have an effect on their concentration.