

УДК 541.64:547(315.2+256.2)

КИНЕТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА¹

© 2006 г. Н. Н. Сигаева, Ф. Ф. Сайтова, И. Р. Муллагалиев,
Е. А. Глухов, Э. Р. Максютова, Ю. Б. Монаков

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

Поступила в редакцию 07.02.2005 г.
Принята в печать 27.10.2005 г.

Исследована кинетическая неоднородность активных центров ванадиевых ионно-координационных катализаторов при полимеризации изопрена. Показано наличие трех-четырех типов активных центров. Впервые решением обратных кинетических задач получены кинетические параметры для отдельных типов активных центров. Установлено влияние природы алюминийорганического соединения на кинетическую неоднородность катализатора, кинетические параметры отдельных типов активных центров и молекулярные характеристики полизопрена.

При полимеризации диенов на *цис*-регулирующих лантанидных ионно-координационных катализитических системах показано, что использование различных органических производных непереходного металла определяет не только значения константы скорости реакции передачи на алюминийорганическое соединение k_0^{Al} , но и величину константы скорости роста цепи k_p , а также свойства получаемых полидиенов – их макроструктуру и молекулярные характеристики [1–4]. Было сделано предположение [2] о том, что алюминийорганическое соединение (АОС) может входить в состав биметаллического активного центра лантанидных катализитических систем, обусловливая тем самым проявление их кинетической неоднородности. Подобные сведения для полимеризации изопрена на *транс*-регулирующих ванадиевых катализитических системах отсутствуют.

Из имеющихся в настоящее время *транс*-регулирующих ионно-координационных катализаторов системы на основе соединений ванадия (VCl_3 , VCl_4 , VOCl_3) наиболее изучены [5–7]. Они обла-

дают хорошей *транс*-регулирующей способностью (от 80 до 99% *транс*-звеньев) и высокой активностью, а образующиеся на них 1,4-*транс*-полидиены высокомолекулярны.

Цель настоящей работы – исследование влияния природы АОС и условий проведения полимеризации на кинетическую неоднородность активных центров *транс*-регулирующих ванадиевых катализитических систем (VOCl_3 –АОС) и молекулярные характеристики полизопрена.

Полимеризацию изопрена проводили в толуоле при 25°C в условиях, исключающих наличие в реакционных сосудах примесей, влаги и воздуха. В качестве АОС использовали $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$, $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Концентрация мономеров $c_m = 1$ моль/л для $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, 2.0 моль/л для $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и 6.0 моль/л для $\text{AlCl}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ и $\text{AlH}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$; концентрация катализатора $c_V = 0.05$ моль/л. Каталитический комплекс готовили предварительно путем слияния растворов VOCl_3 и АОС в толуоле при отношении $\text{Al}:V = 2.0$ для $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, 2.2 для $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{AlCl}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ и 1.4 для $\text{AlH}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$, соответствующих максимумам активности каталитической системы.

Макроструктуру полимеров рассчитывали по спектрам ЯМР ^1H высокого разрешения, ко-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32087 а) и Фонда поддержки научных школ (проект НШ-728.2003.3).

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

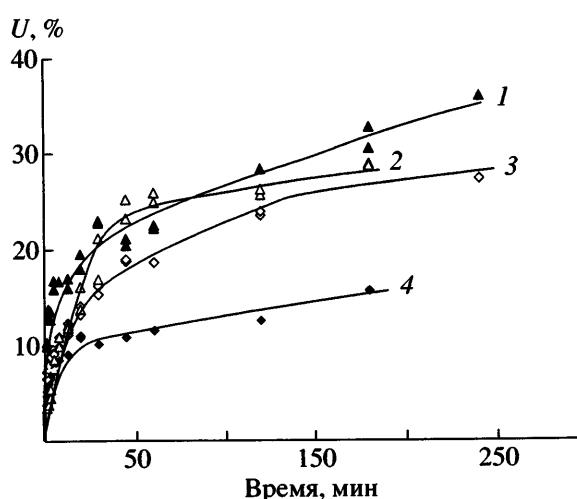


Рис. 1. Зависимость степени конверсии изопрена от продолжительности полимеризации на катализической системе VOCl_3 –АОС. АОС: 1 – $\text{AlCl}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$, 2 – $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$, 3 – $\text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$, 4 – $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; толуол, $c_M = 1$ моль/л $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$, 2.0 моль/л $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 6.0 моль/л $\text{AlCl}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ и $\text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$; $c_V = 0.05$ моль/л; $\text{Al:V} = 2.0$ – $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$, 2.2 – $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{AlCl}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ и 1.4 – $\text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$; 25°C.

торые регистрировали на спектрометре “Bruker AM-300” с рабочей частотой для протонов 300 МГц. Исследованные образцы полизопрена содержали 83–90% 1,4-транс-звеньев и 17–10% 1,2-звеньев.

M_w , M_n и MMP полидиенов определяли на гель-хроматографе “Millennium” фирмы “Waters” при 80°C, элюент – толуол. Систему колонок калибровали по ПС стандартам с узким MMP ($M_w/M_n \leq 1,2$), используя универсальную зависимость Бенуа [8], и уравнение, связывающее MM 1,4-транс-полизопрена с характеристической вязкостью [9]. Кривые MMP корректировали на приборное уширение методом, описанным в работе [10].

В большинстве случаев полимеризация протекала с высокой начальной скоростью, индукционный период не наблюдался, т.е. инициирование существенно не влияло на скорость реакции. В диапазоне исследованных концентраций изопрена на 0.1–2.4 и катализатора (4×10^{-3})–(3×10^{-2}) моль/л наблюдаются первые порядки реакции по мономеру и катализатору. Выход полизопрена (рис. 1) и содержание в нем 1,4-транс-звеньев изменяются соответственно в рядах АОС:

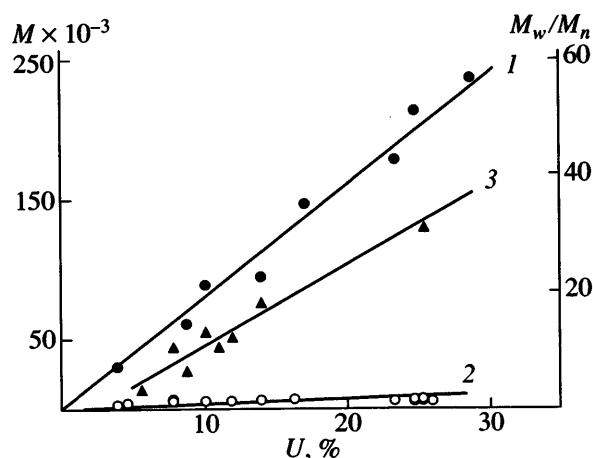
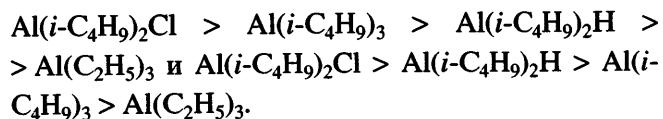


Рис. 2. Зависимость M_w (1), M_n (2) и M_w/M_n (3) полизопрена от степени конверсии мономера. Катализическая система VOCl_3 – $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$. Условия полимеризации указаны на рис. 1.



На основании экспериментальных кривых MMP решением обратных задач с использованием метода регуляризации Тихонова [11–16] находили в графическом виде распределения по кинетической неоднородности в координатах $\psi(\ln \beta) - \ln M$; здесь $\psi(\ln \beta) = \phi(\beta)\beta^2$, β – вероятность процесса ограничения цепи ($\beta = \sum w_o^i / w_p^i m_0$, где w_p^i и $\sum w_o^i$ – скорость роста и суммарные скорости обрыва или передачи полимерной цепи). Кинетическую неоднородность каталитических систем изучали, анализируя найденные распределения активных центров [15, 16].

На рис. 2 приведены зависимости M_w , M_n и M_w/M_n полизопрена от конверсии мономера U для катализической системы VOCl_3 – $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$. Видно, что значения M_w растут в течение всего исследованного периода полимеризации (~ до 40% конверсии). Полидисперсность M_w/M_n с увеличением конверсии изменяется с 10 до 35, т.е. значительно превышает величину, характерную для наиболее вероятного распределения Флори ($M_w/M_n = 2$), что позволяет предположить существование различных типов активных центров.

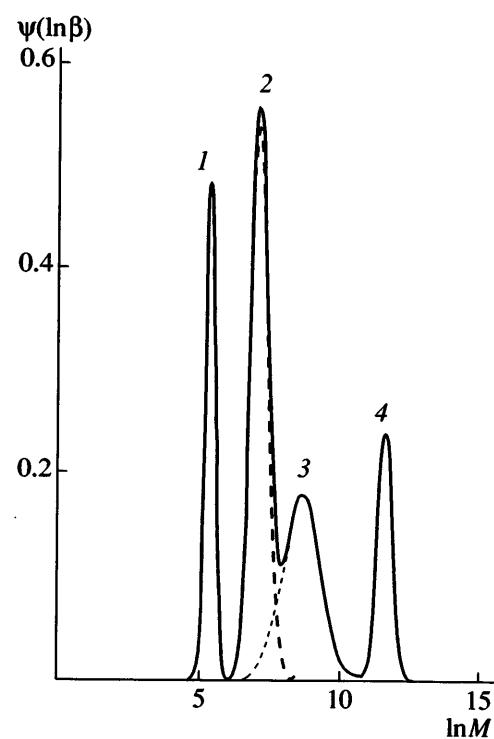


Рис. 3. Кривая распределения по кинетической неоднородности каталитической системы $\text{VOCl}_3\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ при полимеризации изопрена. $U = 15.7\%$. Показана разбивка на "гауссовые функции", цифрами обозначены номера пиков.

Кривые MMP 1,4-*транс*-полизопрена, полученного с использованием $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ в качестве органического производного непереходного металла, при малых временах полимеризации 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. Природа углеводородного радикала в составе АОС ванадиевых каталитических систем влияет на вид кривых MMP полизопрена. Так, при полимеризации изопрена на каталитических системах с $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ и $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ кривые MMP имеют бимодальный вид во всей изученной области конверсий.

Из экспериментально определенных кривых MMP были найдены функции распределения по кинетической неоднородности активных центров ($\psi(\ln \beta)-\ln M$) каталитической системы VOCl_3 —

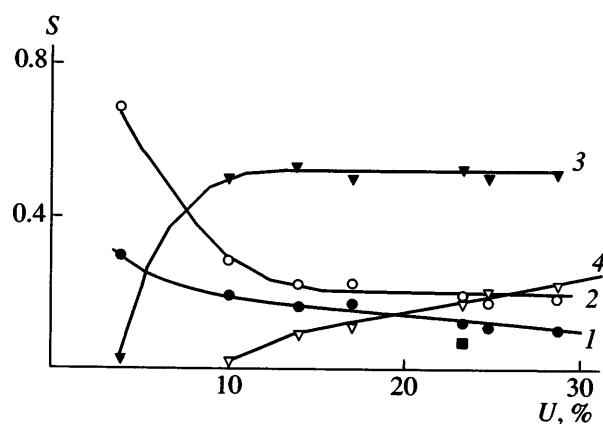


Рис. 4. Зависимость кинетической активности различных типов активных центров каталитической системы $\text{VOCl}_3\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ от конверсии изопрена. Номера кривых соответствуют номерам пиков на кривой распределения (рис. 3).

АОС (например, рис. 3). Кривые полимодальны с хорошо разрешимыми максимумами. Если предположить, что каждому максимуму кривой распределения соответствует по крайней мере один тип активных центров с данной вероятностью обрыва макромолекулярной цепи, то число типов центров в процессе полимеризации изменялось от двух до четырех.

При разделении кривых $\psi(\ln \beta)-\ln M$ на отдельные "гауссовые" функции положения максимумов, как и для *цис*-регулирующих лантанидсодержащих систем [15, 16], только в начальный момент полимеризации смещаются в сторону больших значений ММ, а затем в течение всего процесса полимеризации они практически не меняют своих значений. Таким образом, каждый тип активных центров характеризуется определенными соотношениями констант скорости реакции передачи и роста цепи.

Площадь пиков S , ограниченных "гауссовыми" функциями, соответствующие кинетической активности каждого типа активных центров [15, 16] каталитической системы $\text{VOCl}_3\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, в процессе полимеризации изменились (рис. 4). Видно, что активность центров, генерирующих самую низкомолекулярную фракцию (пик 1), неизначительно уменьшается, а центров, генерирующих наиболее высокомолекулярную фракцию (пик 4), напротив, растет. Активность центров, соответствующих второму максимуму (пик 2) в начале при небольших значениях конверсии мо-

номера уменьшается, а затем практически не изменяется. Соответственно для третьего типа центров (пик 3) активность растет до ~10% конверсии мономера, а затем также не меняется.

Поскольку отношения констант скорости реакций роста и передачи цепи (положения максимумов "гауссовых" функций) в процессе полимеризации остаются постоянными, изменения кинетической активности отдельных типов активных центров могут быть связаны с вариацией их концентрации, вероятно, в результате взаимных переходов одних типов активных центров в другие при сохранении общей концентрации центров постоянной.

На рис. 5 приведены конверсионные зависимости M_w полизопрена, синтезированного с использованием исследованных каталитических систем. Видно, что наибольшие значения M_w имеет полизопрен, синтезированный на каталитической системе с диизобутилалюминийгидридом, а наименьшие – с триэтилалюминием. Наибольшая полидисперсность наблюдалась также для полизопрена, полученного на системе $\text{VOCl}_3\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$, а наименьшие значения полидисперсности имеет полизопрен, синтезированный на системе $\text{VOCl}_3\text{-Al(C}_2\text{H}_5)_3$.

Кривые распределения по кинетической неоднородности во всех изученных случаях полимодальны. При разбиении кривых распределения по кинетической неоднородности активных центров на отдельные "гауссовые функции" было выделено три–четыре типа активных центров.

Конверсионные зависимости кинетической активности раздельно для каждого типа активных центров каталитических систем $\text{VOCl}_3\text{-AOC}$ представлены на рис. 6. Учитывая статистический характер полимеризации, отмечена лишь общая тенденция изменения кинетической активности. Из представленных результатов следует, что природа АОС практически не влияет на характер зависимости кинетической активности от конверсии мономера для отдельных типов активных центров. У центров, формирующих более низкомолекулярные фракции полимера (первый и второй тип), кинетическая активность в процессе полимеризации падает, а у третьего и четвертого типа центров растет. Однако в исследуемых системах формируется различное число типов цент-

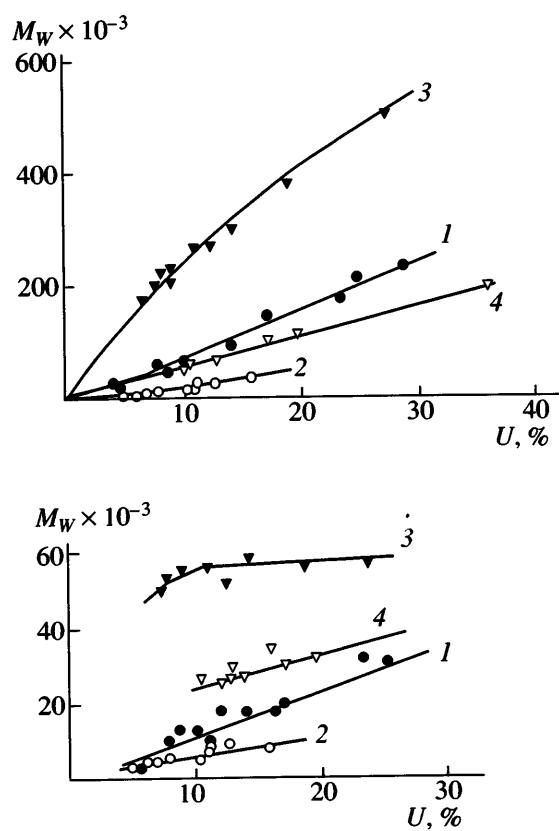


Рис. 5. Зависимость M_w и M_w/M_n от степени конверсии мономера для полизопрена, полученного на каталитической системе $\text{VOCl}_3\text{-AOC}$: 1 – $\text{AlH}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$, 2 – $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, 3 – $\text{AlCl}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$, 4 – $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_3$.

ров. Это хорошо видно из данных табл. 1, в которой приведены положения максимумов "гауссовых" функций, соответствующих отдельным типам активных центров. Для систем $\text{VOCl}_3\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ и $\text{VOCl}_3\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ выделено четыре типа активных центров, а для систем $\text{VOCl}_3\text{-Al(C}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{VOCl}_3\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ – три типа. Таким образом, природа АОС ванадиевых каталитичес-

Таблица 1. Положения максимумов "гауссовых функций" кривых распределения по кинетической неоднородности каталитических систем $\text{VOCl}_3\text{-AOC}$ при полимеризации изопрена (толуол, 25°C, $c_m = 1.0$, $c_V = 0.05$ моль/л, Al : V = 2.0)

AOC	Значения $\ln M$				
$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	7.8	9.6	10.8	12.8	–
$\text{Al(C}_2\text{H}_5)_3$	7.7	9.6	11.0	–	–
$\text{AlH}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$	7.7	–	10.9	12.8	13.4
$\text{AlCl}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$	7.8	9.6	11.0	–	–

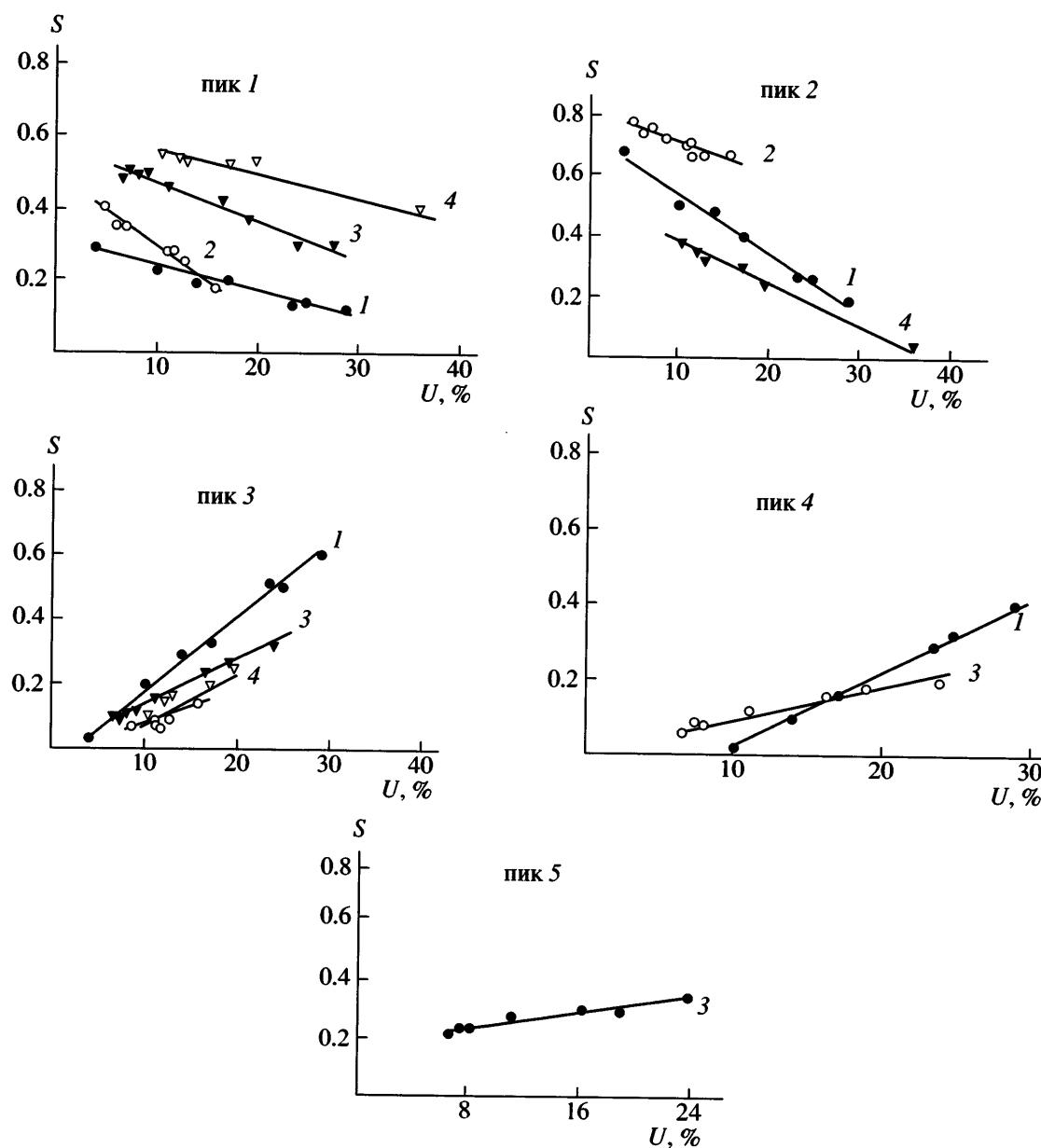


Рис. 6. Зависимость кинетической активности различных типов активных центров полимеризации изопрена на катализитических системах $\text{VOCl}_3\text{-AOC}$ от степени конверсии мономера. АОС: 1 – $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, 2 – $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 3 – $\text{AlH}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$, 4 – $\text{AlCl}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$.

ких систем при полимеризации изопрена оказывает влияние на число формирующихся типов активных центров. Кроме того, у катализитической системы, содержащей $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$, отсутствуют активные центры, соответствующие второму типу, но появляется тип центров (рис. 6, пик 5), формирующих еще более высокомолекулярную фракцию ($\ln M \sim 13.4$).

Условия проведения полимеризации влияют на активность катализитических систем $\text{VOCl}_3\text{-}$

АОС и свойства получаемого полимера. Так, выход полизопрена и значения ММ экстремально зависят от мольного соотношения компонентов катализитической системы Al:V. На положение максимума активности и стереоспецифичности действия катализатора влияет природа используемого АОС [17]. Влияние соотношения компонентов катализатора на выход и микроструктуру полизопрена может быть обусловлено несколькими причинами. Во-первых, в полимеризационной системе происходит изменение содер-

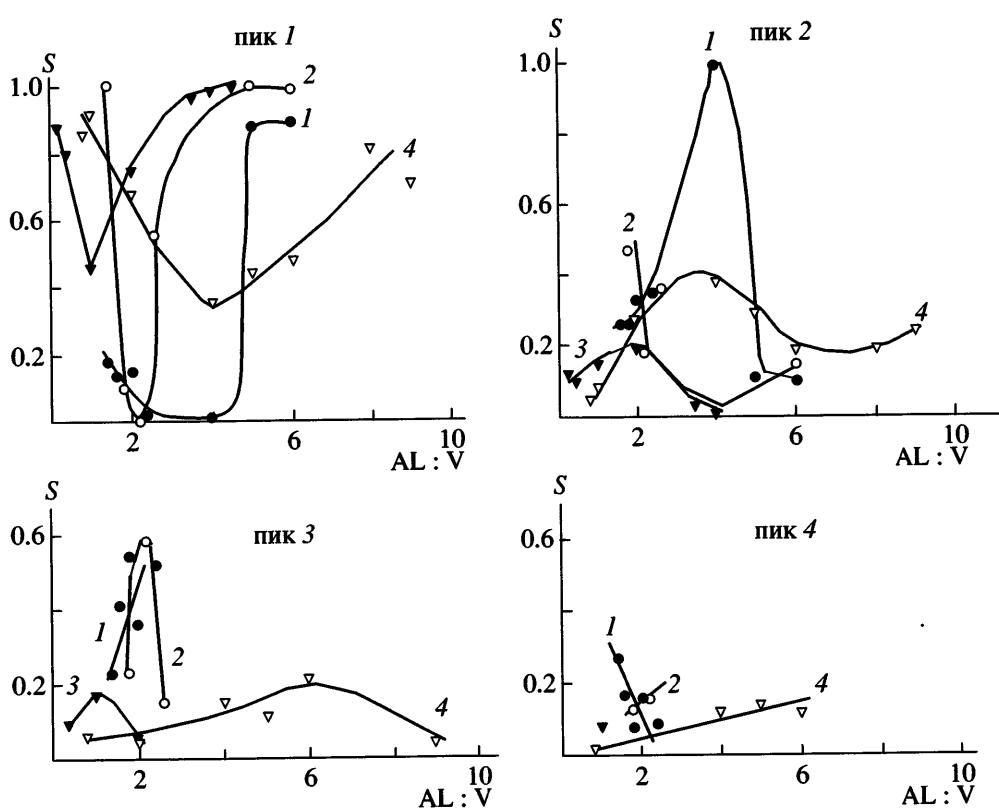


Рис. 7. Зависимость кинетической активности различных типов активных центров каталитических систем $VOCl_3$ -АОС от соотношения $Al:V$. АОС: 1 – $Al(i-C_4H_9)_3$, 2 – $Al(C_2H_5)_3$, 3 – $AlH(i-C_4H_9)_2$, 4 – $AlCl(i-C_4H_9)_2$. Конверсия мономера ~25%.

жания V^{3+} , входящего в состав активных центров; во-вторых, в результате взаимодействия АОС с $VOCl_3$ будет меняться потенциальный набор АОС, образующих в сочетании с производными ванадия биметаллические центры полимеризации. Таким образом, в системе могут формироваться активные центры, различающиеся по составу (строению), следовательно, и по кинетической активности, а возможно, и по стереорегулирующей способности. Концентрация отдельных типов активных центров и реакционная способность каталитической системы зависят от соотношения $Al:V$. Различное положение экстремумов обусловлено как разной восстанавливающей, так и алкилирующей способностями выбранного АОС, что приводит к формированию того или иного набора центров роста цепи, а также конкурентной координацией АОС и диена на активной связи переходный металл–углерод.

Видно, что зависимости кинетической активности отдельных типов активных центров от соотношения $Al:V$ (рис. 7) в большинстве случаев

имеют экстремальный вид. Это означает, что при использовании разных АОС при определенных соотношениях $Al:V$ может наблюдаться либо максимальная, либо минимальная кинетическая активность данного типа центров. Для систем с $Al(i-C_4H_9)_3$, $AlH(i-C_4H_9)_2$ и $Al(C_2H_5)_3$ третий и четвертый типы активных центров проявляются только при небольших отношениях $Al:V$ (до ~2–3), соответствующих максимальной активности каталитической системы. Итак, уменьшение кинетической активности каталитической системы при изменении соотношения $Al:V$ обусловлено вариацией набора различных типов активных центров. Возможно, при увеличении концентрации АОС в системе повышается содержание более “алкилированных” типов активных центров [17].

Влияние температуры на кинетическую неоднородность каталитических систем $(VOCl_3\text{-}Al(i-C_4H_9)_3)$ и $(VOCl_3\text{-}Al(C_2H_5)_3)$ приведено на рис. 8. Видно, что зависимости кинетической активности отдельных типов активных центров от темпе-

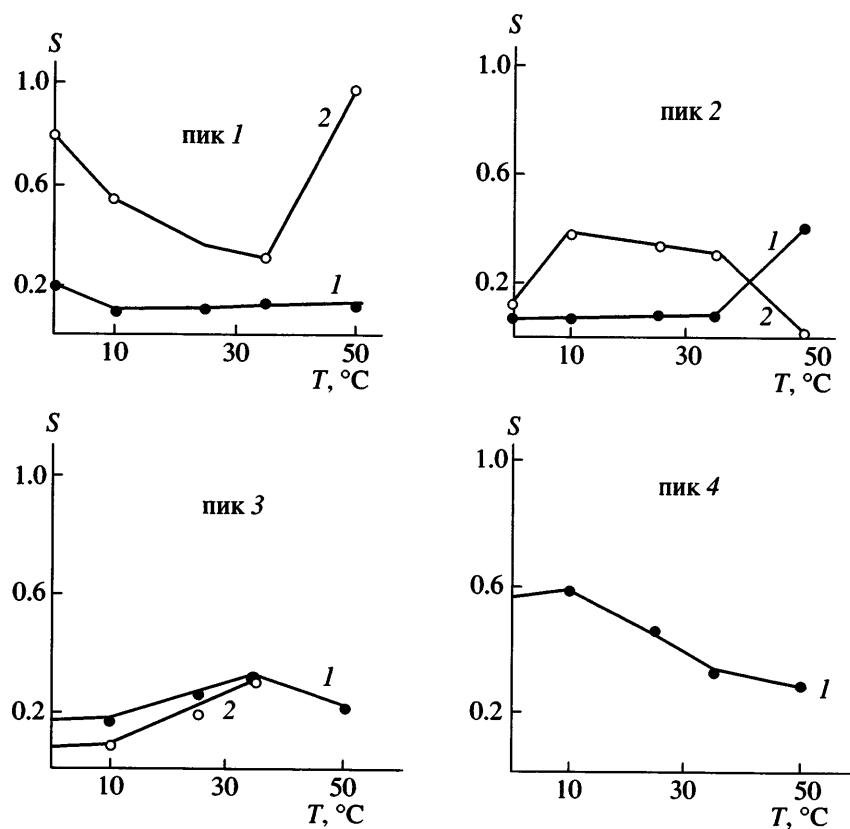


Рис. 8. Температурная зависимость кинетической активности различных типов активных центров катализической системы $\text{VOCl}_3\text{-AOC}$. 1 – $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$, 2 – $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Конверсия мономера ~25%.

ратуры полимеризации, как и от соотношения Al:V , носят экстремальный характер. В диапазоне 0–50°C полимеризация протекает на трех типах активных центров при использовании системы $\text{VOCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, а для системы $\text{VOCl}_3\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ в полимеризации изопрена участвует еще и четвертый тип, формирующий более высокомолекулярную фракцию полимера, активность которого с увеличением температуры полимеризации уменьшается. Изменение кинетической активности второго типа активных центров систем с $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в области 0–35 и 40–50°C проявляется различным образом. Для ванадийсодержащей системы с $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ кинетическая активность центров при температуре полимеризации 0–35°C практически не изменяется, а при дальнейшем повышении температуры резко возрастает. Напротив, активность второго типа центров системы с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в области 0–15°C увеличивается, а затем уменьшается практически до нуля. Первый и третий типы центров проявляют одинаковую тенденцию изменения кинетической

активности в зависимости от температуры полимеризации.

Решением обратной кинетической задачи, заключающейся в поиске минимумов функций соответствия значений M_n и конверсии мономера, полученных экспериментально и расчетным путем, впервые рассчитаны значения констант скорости элементарных стадий полимеризации изопрена для отдельных типов активных центров.

В отличие от одноцентровой модели [18] обратные задачи для полицеントровых кинетических моделей сложны тем, что количество искомых констант увеличивается в несколько раз. Одновременный поиск всех кинетических констант, во-первых, нарушает устойчивость решения и, во-вторых, приводит к неэффективному использованию машинного времени. В связи с этим были построены кинетические модели, позволяющие решать обратные задачи для каждого типа активных центров в отдельности.

Таблица 2. Константы скорости реакций роста цепи k_p , передачи цепи на мономер k_o^m и АОС k_o^{Al} , а также концентрация отдельных типов активных центров c_a катализитических систем VOCl_3 -АОС при полимеризации изопрена (толуол, 25°C, $c_M = 1.0$, $c_V = 5 \times 10^{-3}$ моль)

АОС	k_p , л/моль мин				$k_o^m \times 10^2$, л/моль мин				k_o^{Al} , л/моль мин				$c_a \times 10^5$, л/моль			
	k_p^1	k_p^2	k_p^3	k_p^4	k_1^m	k_2^m	k_3^m	k_4^m	k_1^{Al}	k_2^{Al}	k_3^{Al}	k_4^{Al}	c_{a1}	c_{a2}	c_{a3}	c_{a4}
$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	6.6	73.5	519.0	6186	8.20	6.15	8.05	1.74	5.67	8.00	20.80	2.25	44.5	7.5	1.5	0.0025
$\text{AlCl}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$	4.81	51.6	134.3	—	9.94	2.70	0.96	—	3.78	0.53	0.26	—	239.3	14.4	3.6	—
$\text{AlH}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$	9.59	21.60	54.45	463.3	16.80	3.31	1.44	1.00	13.00	0.63	1.17	0.75	99.7	20.3	4.91	1.11
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	7.25	51.0	77.5	—	14.7	14.9	0.0002	—	1.18	0.79	0.000002	—	98.8	29.3	0.52	—

Поскольку погрешность определения конверсии мономера не превышает 1%, вначале провели сравнение этих величин. Зная функциональную зависимость общей конверсии мономера от продолжительности полимеризации

$$U(t) = 1 - e^{-\sum_{j=1}^n (k_p^j c_a^j) t} \quad (1)$$

(j – номер типа активных центров, $j = 1, 2, \dots, n$; k_p^j – константа скорости реакции роста цепи на j -м типе активных центров; c_a^j – концентрация активных центров j -го типа) и оптимизируя функционал

$$Z = \sum_{i=1}^n [U_{\text{эксп}}(t_i) - U_{\text{расчет}}(t_i)]^2, \quad (2)$$

можно однозначно определить величину $\sum_{j=1}^n (k_p^j c_a^j)$. При этом функциональные зависимости для конверсий мономера на каждом типе активных центров будут иметь вид

$$U^j(t) = \frac{k_p^j c_a^j}{\sum_{j=1}^n (k_p^j c_a^j)} U(t) \quad (3)$$

Таким образом, первый этап решения обратной кинетической задачи заключался в определении произведений $k_p^j c_a^j$ для каждого типа активных центров, которые в дальнейшем считались фиксированными.

На следующем этапе сравнивали значения экспериментально полученных M_n с их расчетными аналогами. Для этого находили минимум функции

$$S = \sum_{i=1}^n [M_n^j_{\text{эксп}}(t_i) - M_n^j_{\text{расчет}}(t_i)]^2 \quad (4)$$

Поскольку явных функциональных зависимостей для M_n не определяли ввиду сложности системы дифференциальных уравнений, описывающих процесс, сравнение проводили путем многочленного решения прямой задачи; при этом минимизирующий вектор констант $r^j(K)$ находили с помощью метода Хука–Дживса [19].

Таким образом, в результате решения обратной кинетической задачи для полицентровой модели был найден вектор констант $R(K)$, элементами которого являлись значения кинетических констант скорости элементарных реакций и концентрации всех типов активных центров. Полученные таким путем величины кинетических параметров приведены в табл. 2. Видно, что независимо от природы АОС наибольшие значения k_p имеют типы активных центров 3 и 4. Однако концентрация этих центров значительно меньше, чем центров, формирующих более низкомолекулярные фракции (центры 1 и 2). Суммированием параметров для отдельных типов активных центров

$$\sum k_{pj} = \frac{k_{p1} c_{a1} + k_{p2} c_{a2} + k_{p3} c_{a3} + k_{p4} c_{a4}}{\sum c_{ai}}$$

Таблица 3. Кинетические параметры полимеризации изопрена на катализитических системах $\text{VOCl}_3\text{-AOC}$

Катализитическая система	k_p^* , л/моль мин	Σk_{pi} , л/моль мин	c_a^* , % от VOCl_3	Σc_{aj} , % от VOCl_3
$\text{VOCl}_3\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	30	30.6	12.4	10.7
$\text{VOCl}_3\text{-Al(C}_2\text{H}_5)_3$	15	17.5	12.5	12.8
$\text{VOCl}_3\text{-AlCl}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$	8	9.2	20.0	25.0
$\text{VOCl}_3\text{-AlH}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$	7	12.3	8.0	12.6

* Данные получены из кинетических расчетов, Σk_{pi} и Σc_{aj} найдены суммированием результатов, рассчитанных для отдельных типов активных центров (табл. 1).

$$\sum k_j^m = \frac{k_1^m c_{a1} + k_2^m c_{a2} + k_3^m c_{a3} + k_4^m c_{a4}}{\sum c_{ai}}$$

$$\sum k_j^{\text{Al}} = \frac{k_1^{\text{Al}} c_{a1} + k_2^{\text{Al}} c_{a2} + k_3^{\text{Al}} c_{a3} + k_4^{\text{Al}} c_{a4}}{\sum c_{ai}}$$

$$\sum c_{aj} = c_{a1} + c_{a2} + c_{a3} + c_{a4}$$

получены брутто значения констант скорости реакции роста цепи, передачи цепи и концентрации активных центров. Найденные величины приведены в табл. 3, где также даны значения этих параметров, рассчитанные с использованием известных кинетических соотношений [2]

$$w_n = k_p c_m c_a$$

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

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

$$1/P_n = c_{\text{Al}} k_0^{\text{Al}} / k_p c_m + \tau \sum k_0^i c_i / k_p c_m$$

Здесь w_n – скорость полимеризации, c_a – концентрация активных центров, P_n – среднечисленная степень полимеризации, k_0^i – константа скорости реакции переноса с i -агентом, c_{Al} – концентрация АОС, c_i – концентрация i -агента переноса, τ – время полимеризации.

Значения c_a определяли также, используя выражение

$$W_n \tau / P_n = c_a + w_0 \tau,$$

где w_0 – суммарная скорость реакции ограничения цепи.

Видно, что имеет место хорошее совпадение результатов, рассчитанных разными способами. Это подтверждает правомочность используемого метода получения кинетических параметров для отдельных типов активных центров. Полимеризация на системе $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ протекает с наибольшим значением константы скорости реакции роста цепи. Для катализитической системы $\text{VOCl}_3\text{-Al(C}_2\text{H}_5)_3$ величина k_p в ~2 раза меньше; еще меньше значения k_p при полимеризации изопрена на системах с $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ и $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$, т.е. природа АОС в ванадиевых катализитических системах влияет как на брутто кинетические параметры, так и на значения параметров для отдельных типов активных центров.

Таким образом, установлено наличие трех–четырех типов активных центров ионно-координационных ванадиевых катализитических систем при полимеризации изопрена. Природа АОС и условия проведения полимеризации влияют на характер изменения молекулярных характеристик, вид кривых ММР и распределения по кинетической неоднородности активных центров ванадиевых катализитических систем, количество формирующихся типов активных центров и проявляемую ими в процессе полимеризации кинетическую активность. Все это еще раз подтверждает предположение о возможности вхождения АОС в активные центры и влияния на их функционирование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бубнова С.В., Твердов А.И., Васильев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1374.
2. 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.
3. Hsien H. L., Yeh G. H. C. // Rubber Chem. Technol. 1985. V. 58. № 1. P. 117.

4. Сигаева Н.Н., Козлов В.Г., Савельева И.Г., Нефедьев К.В., Усманов Т.С., Широкова Е.А., Монаков Ю.Б. // Баш. хим. журн. 1998. Т. 5. № 4. С. 31.
5. Стереорегулярные каучуки // Под ред. Солтмена В. М.: Мир, 1981. Ч. 1.
6. Patterson D.B., Halasa A.F. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 7. P. 1583.
7. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990.
8. Benoit H., Crubisic L., Rempp P. A. // J. Polym. Sci. B. 1967. V. 5. N.9. P. 753.
9. Кренцель Б.А. // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 303.
10. Усманов Т.С., Набиуллин А.Р., Сигаева Н.Н., Спивак С.И., Усманов С.М., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 7. С. 1162.
11. Кислов Е.И., Зотиков Э.Г., Подосенова Н.Г., Пономарева Е.Л., Будтов В.П. // Высокомолек. соед. 1978. Т. 20. № 8. С. 1910.
12. Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.: Наука, 1965.
13. Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990.
14. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986.
15. 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.
16. Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 1. С. 112.
17. Monakov Yu.B., Mullagaliev I.R., Kharitonova E.Yu. // Chemical and Biochemical Kinetics: Mechanism of Reactions / Ed. by Zaikov G.E.. Hauppauge, New York: Nova Sci. Publ., 2004. Ch. 1. P.1.
18. Усманов Т.С., Максютова Э.Р., Спивак С.И. // Докл. РАН. 2002. Т. 387. № 6. С. 793.
19. Ермаков Ю.И., Захаров В.А. // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 3. С. 377.

Polymerization of Isoprene with Vanadium-Containing Catalysts: Kinetic Nonuniformity of Active Centers

N. N. Sigaeva, F. F. Saitova, I. R. Mullagaliev, E. A. Glukhov,
E. R. Maksyutova, and Yu. B. Monakov

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

Abstract—For the polymerization of isoprene catalyzed by vanadium-based ion-coordination systems, the kinetic nonuniformity of active centers was studied and active centers of three to four types were revealed. By the solution of inverse kinetic problems, kinetic parameters were first estimated for individual active centers. It was demonstrated that the nature of an organoaluminum compound affects the kinetic nonuniformity of a catalyst, kinetic parameters of individual active centers, and molecular characteristics of polyisoprene.