

Проявление полицентровости на титановых циглеровских системах¹

Миргалиева И.Р., Муллагалиев И.Р.

аспирантка

Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа, Россия

mullagal@anrb.ru

Выявление механизма ионно-координационной полимеризации, с целью синтеза полимеров с заданными эксплуатационными характеристиками считается одной из основных задач теории и практики химии высокомолекулярных соединений. В связи с этим возникает необходимость решения ряда проблем, одной из которых является полицентровость циглеровских каталитических систем.

В настоящей работе изучены выход и молекулярные характеристики полибутадиена, синтезированного в присутствии катализаторов на основе $TiCl_4$ в сочетании с разными алюминийорганическими соединениями $(AlH(i-C_4H_9)_2)$ и $AlCl(i-C_4H_9)_2$) при варьировании некоторых условий полимеризации и формирования комплексов. Кинетические кривые синтеза полибутадиена в условиях *in situ* имеют S-образный вид, что свидетельствует о медленном иницировании процесса, т.е. скорее всего имеет место нарастание количества активных центров во времени. Мы предполагаем, что последний факт, возможно, связан со склонностью рассматриваемых металлоорганических соединений к ассоциации.

Молекулярно массовые распределения (ММР) полученных образцов полидиена мономодальны, но полидисперсность достигает 30. С увеличением конверсии мономера наблюдается некоторое смещение их в более высокомолекулярную область. Причиной более широкого ММР по сравнению с теоретически предсказываемым распределением Флори ($M_w/M_n = 2$), является наличие неоднородных активных центров, различающихся кинетическими характеристиками процессов, протекающих с их участием. С целью получения количественной картины динамики изменения степени кинетической неоднородности исследуемых каталитических систем в зависимости от времени использовали метод регуляризации Тихонова при решении обратной задачи формирования ММР. Результаты показали наличие нескольких максимумов, соответствующих разным типам центров, характеризующихся собственными соотношениями констант скоростей роста и передачи полимерных цепей. С увеличением времени полимеризации происходит постепенное исчезновение активных центров, ответственных за образование низкомолекулярных фракций и увеличение вклада в процесс полимеризации типов центров, производящих высокомолекулярный полибутадиен. Учитывая результаты квантово-химических расчетов, можно предположить, что активные центры исследуемых каталитических систем различаются по степени алкилирования $TiCl_3$ и содержанию в комплексах алюминийорганической компоненты.

Таким образом, каталитические системы $TiCl_4-AlH(i-C_4H_9)_2$ и $TiCl_4-AlCl(i-C_4H_9)_2$ в случае полимеризации бутадиена формируют несколько типов центров с различающейся реакционной способностью. Показано, что непреходный металл и его лигандное окружение оказывают большое влияние на кинетическую активность применяемых каталитических систем, что связано, по всей видимости, с влиянием природы сокатализатора, находящегося в биметаллическом каталитическом комплексе на электронную плотность и длину связи переходный металл – углерод, что отражается на скорости внедрения по ней мономера.

¹ Работа выполнена при содействии Фонда поддержки ведущих научных школ (грант-НШ-9342.2006.3)