

УДК 541(64+128):542.952

ПОЛИЦЕНТРОВОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ¹

© 2001 г. Ю. Б. Монаков, Н. Н. Сигаева

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

Проанализированы и обобщены данные, полученные за последние 15 лет, по проблеме неоднородности каталитических систем при полимеризации непредельных соединений. Приведены примеры проявления полицентровости гетерогенных, микрогетерогенных и гомогенных катализаторов. Рассмотрены возможные способы получения сведений о распределении по кинетической и стереоспецифической неоднородности активных центров каталитических систем. Сделан вывод о том, что полицентровость каталитических систем характерна для большинства ионных и ионно-координационных процессов полимеризации.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что центральным вопросом теории каталитической полимеризации является вопрос о строении активного центра. В результате развития экспериментальных исследований и теоретических разработок в области ионной и ионно-координационной полимеризации непредельных соединений в настоящее время получено много новых сведений о природе активных центров [1–5]. Данные изменяют интерпретацию ряда известных фактов и создают основу для появления новых концепций. Важнейшим в этом смысле является представление о полицентровости каталитических систем. Данная проблема в настоящее время приобретает большое значение. От единичных примеров существования различных типов активных центров в некоторых каталитических системах исследователи теперь подошли к пониманию того, что только в исключительных случаях каталитические системы могут рассматриваться как состоящие из активных центров только одного вида.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33437) и гранта “Ведущие научные школы” (№ 00-15-97322).

E-mail: monakov@anrb.ru (Монаков Юрий Борисович).
E-mail: gir@anrb.ru (Сигаева Наталья Николаевна).

На наличие нескольких типов активных центров на поверхности гетерогенных каталитических систем, проявляющих различную стереоспецифичность, либо кинетическую активность, указывалось неоднократно [6–8]. Такой вывод был сделан на основании изучения кинетических закономерностей полимеризации, изменения ММ и ММР, стереорегулярности и композиционной неоднородности получаемых полимеров [9–13]. Однако работ, посвященных изучению распределений активных центров по стереоспецифичности и кинетической активности, по сравнению с исследованиями других аспектов полимеризации непредельных соединений, мало. Это главным образом работы по полимеризации олефинов на гетерогенных каталитических системах.

В отличие от гетерогенных каталитических систем, для микрогетерогенных и особенно для гомогенных систем наличие нескольких типов активных центров проявляется не в столь явном виде. Однако большинство тезисов, на основании которых строятся представления о полицентровости гетерогенных катализаторов, сохраняются и в этом случае, поскольку остаются причины, вызывающие появления нескольких типов активных центров [14, 15].

Очевидно, что выявление различных типов активных центров, нахождение функции распределения их по кинетической активности и стереоспецифичности, установление числа и кинетических параметров активных центров каждого типа

Таблица 1. Влияние содержания титана, площади поверхности катализатора $MgH_2/TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$ на концентрацию активных центров ($[C^*]$) и активность катализатора при полимеризации этилена [21]

Содержание Ti, мас. %	Площадь поверхности катализатора, m^2/g	v_p , моль/мольTi с	Выход полимера $\frac{g}{g} \times 10^{-4}$, г ПЭ/моль Ti	$[C^*] \times 10^2$, моль/моль Ti
4.52	90	8.06	22.68	12.80
4.79	68	5.68	18.57	9.90
6.98	55	4.18	11.79	6.00
8.64	34	0.55	1.79	0.76
8.95	34	0.63	2.14	0.86
9.94	39	0.66	2.50	0.70

Примечание. Условия полимеризации: $[Ti] = 0.40 \times 10^{-3}$ моль/л, $[C_2H_4] = 0.25$ моль/л (2 атм), $Al : Ti = 20$, растворитель толуол, температура 313 К, v_p – скорость реакции полимеризации.

для конкретных полимеризационных систем позволит расширить теоретические представления в области механизма ионной и ионно-координационной полимеризации. Кроме того, это создаст возможность оптимизировать процессы полимеризации с целью получения полимеров с заданными молекулярными характеристиками (микроструктурой, ММ, ММР и т.д.).

В настоящем обзоре обобщены имеющиеся сведения о существовании различных типов активных центров каталитических систем с целью выявления общих закономерностей и специфических особенностей проявления полицентровости в процессах ионной и ионно-координационной полимеризации неперделельных соединений.

НЕКОТОРЫЕ ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ НЕОДНОРОДНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ПРОЦЕССАХ ИОННОЙ И ИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Дефекты кристаллической решетки и распределение частиц гетерогенных каталитических систем по степени дисперсности

Для гетерогенных каталитических систем наличие различных типов активных центров прежде всего согласуется с представлениями об отсут-

ствии эквивалентности на любой твердой поверхности [16]. Известно, что при гетерогенной полимеризации, протекающей по ионному и ионно-координационному механизмам, полимерная цепь связана с атомом переходного металла на поверхности катализатора, причем рост цепи происходит путем внедрения молекул мономера между атомом и растущей цепью [1, 12, 13, 17]. Поэтому наличие дефектов кристаллической решетки, шероховатостей на поверхности катализатора не может не приводить к проявлению им различной кинетической активности.

Любая гетерогенная каталитическая система имеет определенное распределение частиц катализатора по степени дисперсности. Как показано в работе [18], при полимеризации изопрена на $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ исследованные полимеризационные системы состояли из свободных макромолекул и молекул, содержащих частицы катализатора различного размера. Более того, дисперсность катализатора менялась в ходе полимеризации. В начальный период полимеризации полиизопрен имел более широкое ММР, что являлось следствием существования, по мнению авторов [18], различных типов активных центров, расположенных на поверхности больших или мелких частиц катализатора. По мере увеличения количества заполимеризовавшегося мономера происходило дополнительное диспергирование частиц, содержащих полимер и катализатор, и разница в их размерах нивелировалась. В результате ММР полиизопрена сужалось. Примерно такой же схемы придерживаются и авторы работы [19], которые различие в скоростях полимеризации связывали с влиянием на активные центры степени диспергирования катализатора.

Рост активности катализатора Циглера–Натта при увеличении удельной поверхности $\delta-VCl_3$, входящего в качестве компонента в состав каталитической системы, за счет дополнительного измельчения на шаровой мельнице отмечается в работе [20].

В табл. 1 приведены результаты исследования полимеризации этилена на каталитической системе $MgH_2/TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$ [21]. Видно, что каталитическая система проявляет наибольшую активность (растут скорость полимеризации v_p , концентрация активных центров, выход полимера) при меньшем содержании титана и большей площади поверхности катализатора. С уменьшением площади поверхности катализатора падает число активных центров, что и является причиной значительного уменьшения активности катализатора. Таким образом, авторы указывают на то, что

имеется взаимозависимость между содержанием титана, площадью поверхности катализатора, его активностью и концентрацией активных центров. Однако из данных табл. 1 следует, что при падении содержания титана и площади поверхности в 2 раза, активность катализатора уменьшается практически в 10 раз. Это, по мнению авторов, свидетельствует о том, что существуют высокоактивные центры, гибель которых происходит в первую очередь, и центры, не способные вести полимеризацию с высокой скоростью.

Сложность состава каталитических систем

Ионная полимеризация. Многие реальные каталитические системы имеют сложный состав. При ионной полимеризации в каталитической системе могут находиться в равновесии друг с другом контактные ионные пары, сольватно разделенные ионные пары [22–24], свободные ионы и агрегированные частицы [25, 26]. Наличие в реакционной системе активных центров с различной реакционной способностью будет оказывать влияние на молекулярные характеристики образующихся полимеров, особенно на вид кривых ММР. Наиболее подробно и полно влияние перечисленных факторов на молекулярные характеристики полимеров в процессах анионной полимеризации описано в монографии Szwarc [27].

Тип ионных частиц во многом определяется природой растворителя, его диэлектрической проницаемостью [28–32]. В растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью, например в углеводородах, может наблюдаться ассоциация ионов. Изучение зависимости стереонаправленности и кинетики полимеризации диенов под влиянием литийалкилов от концентрации инициатора показало [33], что в актах роста цепи участвует только мономерная форма литийорганического соединения. На ассоциированных частицах рост цепи или не наблюдается, или происходит очень медленно, но в системе существует равновесие ассоциированные частицы \rightleftharpoons неассоциированные ионы [34]. Небольшие добавки электронодоноров резко увеличивают содержание боковых 1,2- и 3,4-звеньев в цепи полидиена [35], а сильно сольватирующие соединения ведут к образованию полимеров, содержащих преимущественно 1,2-звенья [36]. Однако при полимеризации изопрена на натрий- и литийорганических катализаторах в толуоле [37] рост цепи происходил как на мономерных, так и на ассоциированных активных центрах. Сложный характер зависимости скорости полимеризации от концентрации инициатора – этилгексилнатрия (при концентрациях 0.002–0.01 моль/л порядок по инициатору дробный, а при более высоких

концентрациях приближается к единице) свидетельствует, по мнению авторов [37], о существовании в системе нескольких типов активных центров. В то же время при полимеризации в гептане рост цепи происходил преимущественно на ассоциированных формах активных центров [38, 39]. Увеличение в 2–3 раза скорости полимеризации как бутадиена, так и изопрена на неодимовых каталитических системах в метилхлориде по сравнению с гептаном авторы работы [40] объясняют диссоциативным влиянием метилхлорида на образующиеся активные частицы предположительно ионной природы.

В работе [41] при исследовании кинетики сополимеризации α -метилстирола со стиролом в гексане под действием $(n-C_4H_9)Li$ в присутствии ТГФ предполагается, что в реакции роста цепи участвуют свободные активные центры, а также связанные в комплексы с одной или двумя молекулами ТГФ. О наличии четырех типов активных центров полимеризации α -метилстирола, инициированной $(n-C_4H_9)Li$ в циклогексане в присутствии небольших количеств ТГФ, утверждается в работе [42]. Авторы считают, что в состоянии равновесия в системе находятся активные центры в форме мономеров, димеров, а также комплексов мономеров с одной или двумя молекулами ТГФ. При изучении влияния добавки этилбензоата на процесс полимеризации смеси бутена-1 с изобутиленом под действием $TiCl_3-(C_2H_5)_2AlCl$ делается вывод [43], что катализатор содержит как координационные, так и катионные активные центры, работающие независимо друг от друга.

Влияние эффекта ассоциации активных центров на механизм анионной полимеризации рассматривается в работе [44]. Показано, что при полимеризации стирола в случае Na^+ - и Li^+ -противоионов активные центры преимущественно димерны и только в присутствии противоиона K^+ наблюдалось определенное изменение степени диссоциации активных центров. Еще более сложная ситуация имела место при полимеризации диенов [45]. В этом случае предполагается, что активные центры присутствуют в виде димеров и тетрамеров.

Наличие в реакционной системе различных ионных частиц, а следовательно, центров разной реакционной способности, должно определять значения констант скорости реакций роста и обрыва цепи [46, 47]. Присутствие ассоциированных, неассоциированных [48, 49], изомерных форм частиц каталитических систем, влияние электролитической диссоциации, внутри- и межмолекулярных взаимодействий, приводящих к образованию каталитических

комплексов [50, 51], являются причинами появления различных центров в ионных каталитических системах. Проблема многоцентровости активных центров в процессах ионной полимеризации в свое время подробно была рассмотрена Ерусалимским. В работе [52] им дан анализ возможных путей возникновения разных типов сосуществующих активных центров в процессах анионной и катионной полимеризаций. Явления многоцентровости рассмотрены на примерах агрегации, диссоциации, изомеризации, внутри- и межмолекулярного комплексобразования.

Ионно-координационная полимеризация. Хорошо известно [1, 12], что в случае полимеризации на ионно-координационных каталитических системах стереоспецифичность активных центров определяется в первую очередь природой переходного металла и его валентным состоянием.

Возможность существования в составе каталитической системы соединений переходных металлов, отвечающих их различным степеням окисления, была показана в ряде работ [53–59]. Понятно, что в этом случае каталитические центры, в состав которых входят соединения металлов различной степени окисления, будут проявлять и отличную друг от друга стереоспецифичность действия.

Сложность строения каталитического комплекса особенно проявляется для каталитических систем на основе 4f-элементов. Известно, что 4f-элементы обладают высоким координационным числом – от 8 до 12 [60]. На свободные координационные места могут претендовать молекулы растворителя, мономера, электронодонорного лиганда, сокатализатора. Возможность таких взаимодействий подтверждается разными значениями кинетических констант, получаемых при варьировании условий полимеризации, природы компонентов каталитической системы, способа ее формирования [61–65].

В работах [64, 65] установлено влияние природы алюминийорганического соединения (АОС) не только на значения константы скорости реакции передачи цепи на АОС k_n^{Al} , но и на величины константы скорости реакции роста цепи k_p в процессе полимеризации бутадиена и изопрена на неодимовых каталитических системах. О влиянии природы АОС на микроструктуру образующегося полибутадиена сообщается в работе [66]. Содержание 1,4-*цис*-звеньев в полибутадиене изменялось в ряду $Al(i-C_4H_9)_3 > Al(i-C_4H_9)_2H > Al(C_2H_5)_2H > Al(C_2H_5)_3$. Данные по микроструктуре полиизопрена, полученного с использованием

различных АОС, позволили авторам [66] предположить наличие неидентичных по стереорегулирующей способности активных центров. Содержание 1,4-*цис*-звеньев в полиизопрене уменьшалось в той же последовательности, что и в случае полимеризации бутадиена. Для полипиперилена наблюдалась несколько иная зависимость микроструктуры от природы АОС: $Al(i-C_4H_9)_2H > Al(i-C_4H_9)_3 > Al(n-C_{11}H_{23})_3$ [67].

На основании приведенных выше данных был сделан вывод [67] о том, что АОС наряду с выполнением роли алкилирующего агента и передатчика цепи участвует в образовании активных центров. Кроме того, изменение содержания компонентов, температуры, способа формирования каталитических систем [65, 68–72] оказывает заметное влияние на ММР (рис. 1–3). Учитывая эти факты, можно предположить, что все они являются следствием существования различных типов активных центров, формирующихся в результате лигандного обмена у центрального атома лантанида. Кроме того, нельзя отрицать возможность протекания реакций перераспределения лигандов в ходе полимеризации.

ПРИМЕРЫ ПРОЯВЛЕНИЯ НЕОДНОРОДНОСТИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ИОННЫХ И ИОННО-КООРДИНАЦИОННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Широкое распределение сополимеров по составу и стереорегулярности

На многообразии активных центров указывает широкое распределение по составу сополимеров, а также наличие полимерных фракций с различной стереорегулярностью. Так, еще в 1969 г. в работе Визен и Киссина [8] рассматривался вопрос о распределении сополимеров по составу при полимеризации на гетерогенных катализаторах, как следствие распределения активных центров по стереоспецифичности и активности. В табл. 2 приведены результаты исследования состава фракций этиленпропиленовых сополимеров, полученных при использовании гетерогенной каталитической системы $VCl_3-Al(C_2H_5)_3$ и гомогенной системы $V(AcAc)_3-Al(i-C_4H_9)_2Cl$. Видно, что имеет место широкое распределение содержания этиленовых звеньев во фракциях сополимеров, особенно в случае использования гетерогенной каталитической системы. В работе [8] указывалось на наличие взаимосвязи между стереоспецифичностью каталитических центров и кинетическими параметрами сополимеризации на этих центрах.

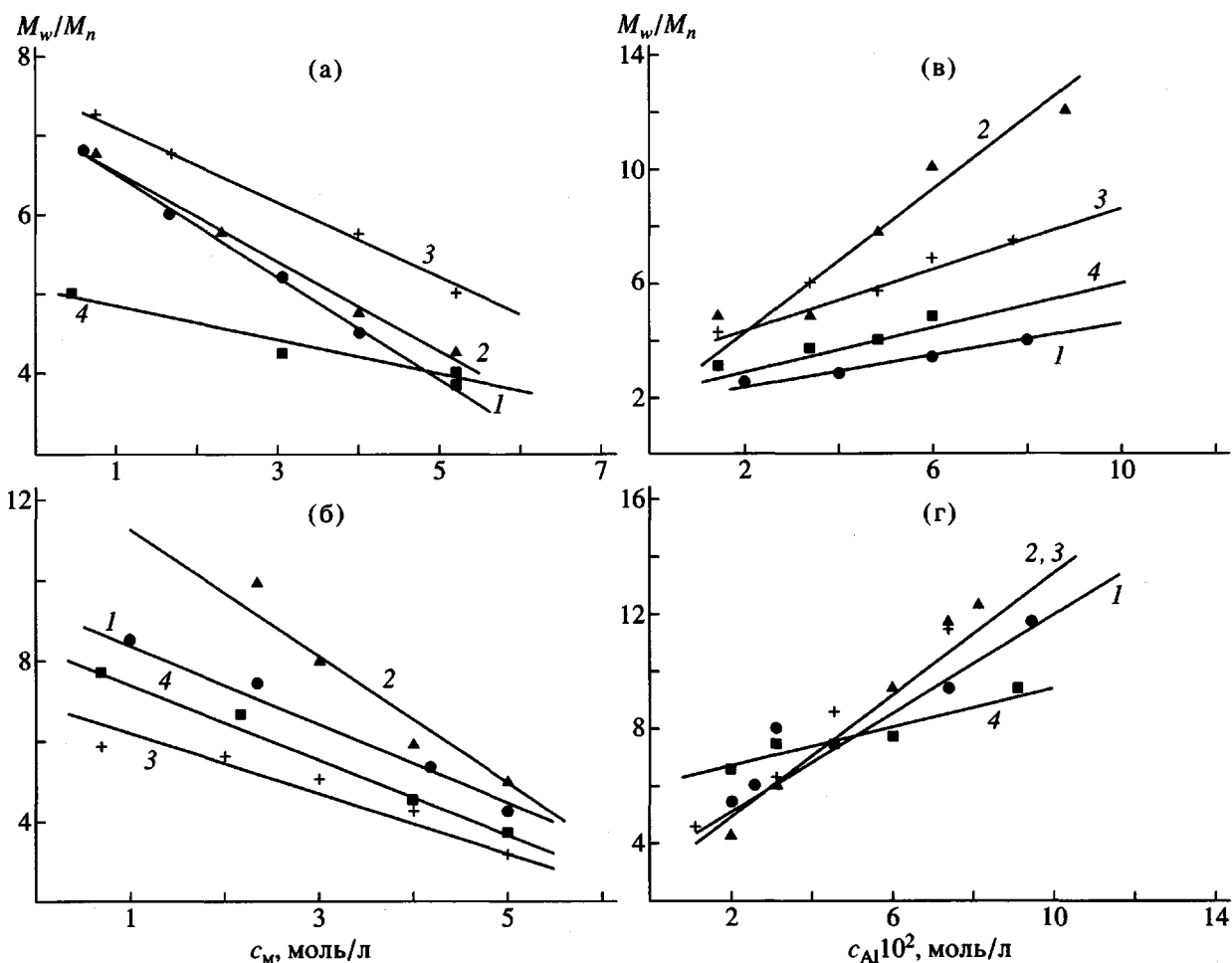


Рис. 1. Зависимость M_w/M_n полиизопрена от концентрации мономера (а, б) и $Al(i-C_4H_9)_3$ (в, г). Каталитическая система $LnHal_3 \cdot 3TBF - Al(i-C_4H_9)_3$. $LnHal_3$: $NdCl_3$ (1), $GdCl_3$ (2), $PrCl_3$ (3), $NdBr_3$ (4); а, в – толуол; б, г – гептан; $c_{Ln} = 1.5 \times 10^{-3}$ моль/л, $Al : Nd = 30$ (а, б), $c_M = 1.0$ моль/л (в, г), $T = 25^\circ C$, конверсия мономера 80–90% [70].

Изучая сополимеризацию этилена и пропилена на ванадиевых и титановых катализаторах различного состава, авторы [73–79] пришли к выводу, что исследуемые каталитические системы содержат два или три типа активных центров. Вывод был сделан на основании анализа кривых ММР, спектроскопии ЯМР ^{13}C и данных фракционирования сополимеров по составу. Анализом большого числа фракций сополимеров, полученных растворением в нескольких растворителях при различных температурах, установлено наличие активных центров, отличающихся как по стереоспецифичности, так и по реакционной способности [73]. Результаты фракционирования сополимеров в сочетании с данными гель-хроматографии, как считают авторы работы [73], указывают на наличие двух–трех типов активных центров.

Сополимеризация этилена и 1-гексена на каталитической системе, формирующейся при взаи-

модействии $Mg(C_2H_5)Cl$, ТГФ и $TiCl_4$ в процессе нанесения на SiO_2 и без носителя в присутствии водорода, изучалась в работе [80]. Сополимеры и их фракции, полученные экстракцией кипящими растворителями, охарактеризованы по составу с помощью спектроскопии ИК- и ЯМР ^{13}C , по ММ методом ГПХ. Указывается, что все использованные катализаторы отличаются широким распределением активных центров по константе сополимеризации r_1 , величина которой изменялась от 5–7 до 2000. Самым узким распределением обладали нанесенные на SiO_2 катализаторы, а самым широким – катализаторы, полученные с промежуточными значениями соотношений $Ti : Mg$. Исследование кинетики сополимеризации этилена и 1-гексена описано также в работе [81]. Анализ ММР сополимеров был проведен методом ГПХ. В результате было сделано предположение о существовании нескольких групп активных цен-

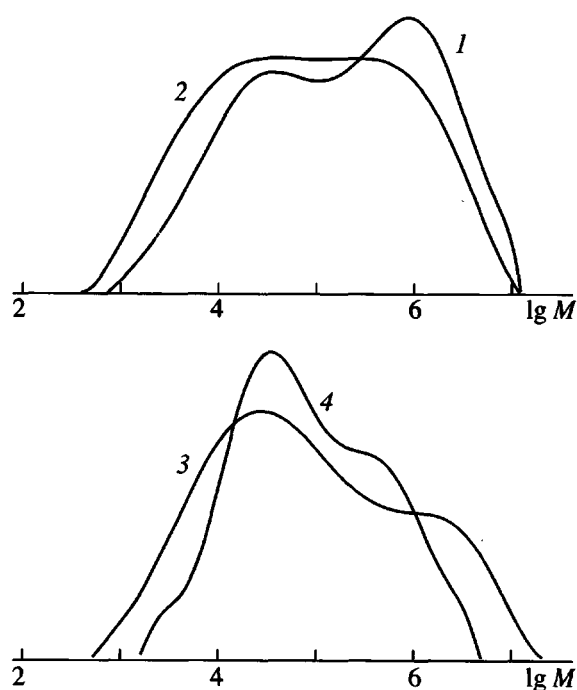


Рис. 2. Кривые ММР полиизопрена. Каталитическая система $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ}-\text{AlH}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$, толуол. $T = 0$ (1), 25 (2), 60 (3) и 80°C (4) [70].

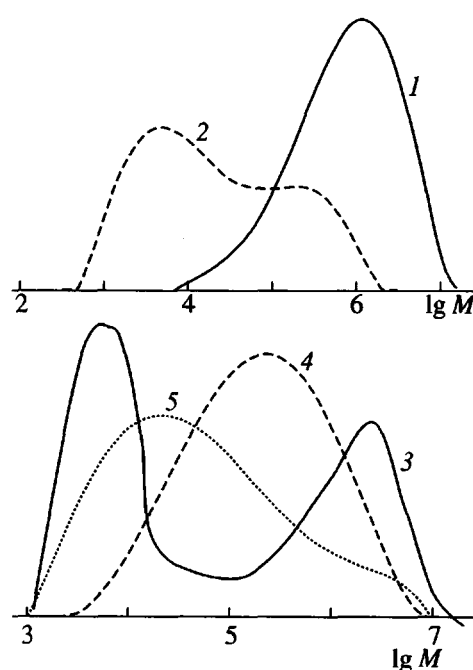


Рис. 3. Кривые ММР полибутадиена, полученного на каталитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ}-\text{AOC}$. AOC: 1 – $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, 2 – $\text{AlH}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$, 3 – $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 4 – $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$, 5 – $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$. $[\text{AOC}] = 3 \times 10^{-2}$ моль/л, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{Al} : \text{Ln} = 30$ [65].

тров, различающихся по относительной реакционной способности в сополимеризации, по ММ получаемых сополимеров и по стабильности. Отмечается, что центры с самой высокой способностью к

Таблица 2. Состав фракций этилен-пропиленовых сополимеров, полученных на ванадиевых каталитических системах [8]

Содержание фракции в сополимере, мас. %	Содержание C_2H_4 во фракции, мол. %
1.76/4.76	-/42.0
13.76/12.55	58.0/50.5
18.76/6.98	55.0/43.7
12.53/13.25	50.0/37.0
15.81/4.32	44.0/38.3
9.65/5.75	40.0/37.0
4.10/4.92	30.0/38.0
9.84/15.62	30.0/38.0
0.76/4.50	30.0/37.0
1.50/5.33	11.0/37.0
4.81/4.03	11.0/37.0
3.80/4.56	11.0/44.5
1.80/-	-/-

Примечание. В числителе – для системы $\text{VCl}_3-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, в знаменателе – для системы $\text{V}(\text{AcAc})_3-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$.

сополимеризации данных мономеров образуются и гибнут быстро, причем они производят низкомолекулярный сополимер. Кинетически стабильные центры, напротив, производят высокомолекулярные линейные цепи. Дезактивируются преимущественно центры первого типа, что приводит к уменьшению доли α -олефиновых звеньев в сополимере, но при этом увеличивается ММ сополимеров.

Исследование распределения активных центров, ответственных за образование изотактических звеньев сополимеров пропилена и бутена-1, полученных сополимеризацией на гетерогенных катализаторах, состоящих из TiCl_3 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, было проведено авторами [82]. Полученные результаты позволили сделать вывод о наличии активных центров, различных по характеру формирования изотактических структур. Однако остался нерешенным вопрос, имеет ли место различное число активных центров или в процессе полимеризации происходит изменение характера их действия.

Неоднородность полиолефинов по стереорегулярности и молекулярной массе

Известно, что полиолефины, полученные на комплексных катализаторах Циглера–Натта, представляют собой продукты, неоднородные как по

Таблица 3. Содержание изотактических (*I*), атактических (*H*) и синдиотактических (*S*) триад и молекулярные массы не растворимой в гептане фракции полипропилена, полученного на δ -TiCl₃ в сочетании с различными алюминийорганическими соединениями [85]

АОС	Доля*, мас. %	Содержание структур**, %			2 <i>S</i> / <i>H</i>	4 <i>I</i> / <i>S</i> ²	<i>M_n</i> × 10 ⁻⁵	<i>M_w</i> × 10 ⁻⁵
		<i>I</i>	<i>H</i>	<i>S</i>				
Al(C ₂ H ₅) ₃	65	94	4	2	1.0	47	0.89	6.91
Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	91	94	4	2	1.0	47	1.31	13.3
Al(C ₂ H ₅) ₂ Br	97	~98	≥1	≤1	~1	~100	1.52	16.9
Al(C ₂ H ₅) ₂ I	98	~98	≥1	≤1	~1	~100	-	-

Примечание. *M_n* и *M_w*, определены методом ГПХ, растворитель *o*-дихлорбензол, температура 135°C.

* Массовая доля фракции полимера, не растворимой в кипящем гептане.

** Определено из данных спектров ЯМР ¹³C полипропиленов.

стереорегулярности, так и по ММ. Причиной такой нерегулярности является существование в этих катализаторах, с одной стороны, неоднородности центров каталитической системы по стереоспецифичности, с другой стороны, их кинетической неоднородности.

Keii считал [83], что полипропилен, приготовленный на гетерогенных катализаторах Циглера–Натта, всегда является смесью макромолекул, отличающихся по стереорегулярности, так как они были получены на активных центрах с разной стереорегулирующей способностью. Различалось два вида активных центров – высокостереоспецифические и нестереоспецифические. Позднее в работе Ришиной и др. [84] было установлено, что стереорегулирующая способность изотактических центров изменяется в ряду α -TiCl₃ ≈ δ -TiCl₃ > CrCl₃ > VCl₃ > FeCl₃ и может коррелировать с уменьшением расстояния Me–Cl и Me–Me в решетке MeCl₃. Doi и Keii [85] было показано, что стереорегулирующая способность активных центров, производящих изотактическую фракцию, зависит от природы алюминийорганического компонента активного центра (табл. 3). С помощью оригинальной струевой методики в работе [86] были изучены закономерности полимеризации пропилена на нанесенном титан-магниево катализаторе: MgCl₂/этилбензоат-TiCl₄-AlCl₃. Широкое ММР (*M_w*/*M_n* = 4) полимера, синтезированного в условиях квазиживой полимеризации, являлось доказательством различной кинетической активности центров роста цепи. Исследуя ММР полипропилена [87], полученного под действием каталитической системы MgCl₂/TiCl₄-PhCOOC₂H₅-(C₂H₅)₃Al, в зависимости от продолжительности полимеризации, концентрации компонентов и водорода, было

установлено, что полимер имел широкое ММР (*M_w*/*M_n* = 6–20). Так как полидисперсность полипропилена при изменении концентрации водорода оставалась постоянной, широкое ММР, по мнению авторов, свидетельствовало о неоднородности активных центров на поверхности катализатора. Неоднородность активных центров была подтверждена и данными по ингибированию полимеризации оксидом углерода. Поскольку уменьшение скорости полимеризации не было пропорционально количеству добавленного СО, а значения среднечисленной ММ оставались постоянными, авторы считали, что неоднородность активных центров не связана с уменьшением констант скорости роста на каждом типе активных центров. Предполагалось, что неоднородность являлась следствием различий в энергиях активации реакции роста цепи.

Изучая изотактичность полипропилена, полученного на титан-магниево каталитическом комплексе авторы работы [88] показали, что с увеличением соотношения АОС – электронодонор в составе каталитического комплекса (при постоянном количестве донора) изотактичность полимера уменьшалась (рис. 4). При этом предполагалось, что изотактичность определяется числом свободных мест в активных центрах. На изотактичность полипропилена также влияло количество ароматических углеводородов (бензол, толуол) в полимеризационной смеси. Авторы работы [88] предполагают, что ароматические соединения взаимодействуют с компонентами каталитического комплекса, что влечет за собой изменение энергетической характеристики поверхности катализатора и прочности связи Al(*i*-C₄H₉)₃ с титан-магниево комплексом. О влиянии вакантных мест в

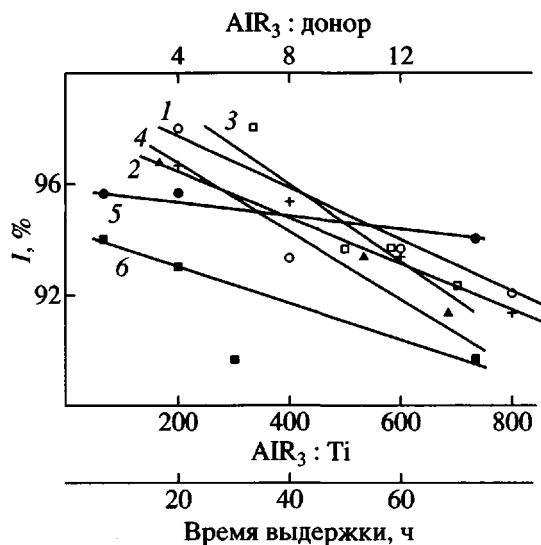


Рис. 4. Зависимость изотактичности I полипропилена от соотношения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{Ti} = (200-800) : 1$ (1); $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3 : \text{Ti} = (200-800) : 1$ (2); $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{донор} = (17.5-38.3) : 1$ (3); $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3 : \text{донор} = (38.3-8.58) : 1$ (4) и времени выдержки комплекса $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{донор}$ (5), $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3 + \text{донор}$ (6). Условия полимеризации: 1, 2 – давление 0.5 МПа, время 2 ч; 3, 4 – содержание донора постоянное [88].

структуре каталитического комплекса на стереоспецифичность его действия говорится также в работе Soga с соавторами [89], в которой полипропилен фракционировали кипящим гептаном. Фракции анализировали методом спектроскопии ЯМР ^{13}C . В результате был сделан вывод о существовании двух типов активных центров – изоспецифических и неспецифических.

Изучая температурную зависимость стереорегулирующего параметра каталитических систем $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{VCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ при полимеризации пропилена, авторы работы [90] сообщали о наличии распределения активных центров данных систем по стереоспецифичности действия. С повышением температуры стереоспецифичность центров, обладающих наибольшей стереорегулирующей способностью, растет. Позднее, для каталитических систем $\beta\text{-TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $\beta\text{-TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ было показано [91], что имеется две группы центров: одна образуется при взаимодействии TiCl_3 с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, а другая – в результате реакции TiCl_3 с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, который накапливается при алкилировании TiCl_3 . При этом в каждой группе центров существует свое распределение по активности и стереоспецифичности.

Радиохимическая методика подсчета числа активных центров при полимеризации пропилена на

нанесенных на MgCl_2 ванадиевых каталитических системах была применена в работе [92]. Найдено, что изоспецифические активные центры составляют 0.019%, а нестереоспецифические – 0.057% от общего количества ванадия.

Изотактичность полипропилена, образующегося при полимеризации на каталитической системе $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ -этилбензоат-*n*-крезол- $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ [93], не изменялась в ходе процесса. Это свидетельствовало об одновременном образовании в системе стереоспецифических и нестереоспецифических активных центров, функционирующих на протяжении всего процесса полимеризации. Определенные из кинетических данных значения начальных концентраций активных центров хорошо согласовывались с данными, полученными с применением методики обрыва полимеризации CH_3OT . При этом значения констант скорости роста на изотактическом и атактическом активных центрах соответственно составили 160 и 11 л/моль с.

Анализ числа введенных в полипропилен меток CS_2 в процессе полимеризации пропилена на каталитических системах $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, проведенный в работе [94], показал (табл. 4), что центры полимеризации, проявляющие высокую активность, дезактивируются CS_2 в первую очередь. Видно, что чем глубже проходит процесс отравления катализатора, тем больше серы содержится в полимере. Однако распределение введенной серы между фракциями полипропилена зависит от условий воздействия CS_2 . Так, изотактический полипропилен содержал от 41.8 до 83.3% всех серных меток в зависимости от количества CS_2 и времени его воздействия. Полученные результаты, по мнению авторов [94], свидетельствуют о том, что активные центры данных каталитических систем различаются как по активности, так и по стереоспецифичности.

О наличии двух типов активных центров в каталитических системах Циглера–Натта при полимеризации пропилена, различающихся по стереоспецифичности, говорится в работах [95–98]. Было показано, что соотношения между центрами и соответствующая степень изотактичности определяются природой катализатора.

Три типа активных частиц катализатора $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ при полимеризации пропилена без донора, либо в присутствии внутреннего или внешнего донора установлено в работе [98]. Вывод сделан исходя из анализа ММР и микроструктуры фракций образующегося полипропилена.

Bussio, Corradini и др. при изучении влияния этилбензоата на полимеризацию пропилена под

Таблица 4. Влияние времени воздействия и количества CS₂ на содержание серы во фракциях полипропилена [94]

Опыт, №	CS ₂ : Ti, моль/моль	Время воздействия CS ₂ , мин	v_p^r/v_p^o	PP ^a /PP	PP ^s /PP	S/Ti в PP ^a	S _a /Ti в PP ^a	S _i /Ti в PP ⁱ	S _s /Ti в PP ^s	S _a /S	S _s /S	S _i /S
1	60	90	0.038	2.1	10.9	3.47	0.49	1.79	1.28	13.7	36.0	50.3
2	2	90	0.295	0.6	3.1	1.41	0.08	1.19	0.16	5.6	11.2	83.2
3	63	10	0.188	1.9	8.7	1.31	0.11	0.55	0.65	8.6	49.6	41.8

Примечание. Каталитическая система TiCl₃-Al(C₂H₅)₂Cl, время полимеризации 10 мин, давление пропилена 83.4 кПа, Al : Ti = 1.0, количество катализатора 5.44–6.14 ммоль; v_p^r – скорость полимеризации в присутствии CS₂, v_p^o – скорость полимеризации без CS₂; PP – содержание полипропилена, мас. %; S – содержание серы, мол. %; PP^a – атактический полипропилен, растворимый в холодном гептане, PP^s – синдиотактический полипропилен, растворимый в кипящем гептане, PPⁱ – изотактический полипропилен.

действием различных нанесенных на MgCl₂ катализаторов Циглера–Натта [99] было показано, что механизм стереорегулирующего действия этилбензоата связан с селективным отравлением стерически менее затрудненных нестереоспецифических активных центров. Авторы предполагают, что существует по крайней мере два типа нестереоспецифических активных центров, отличающихся по льюисовой кислотности.

В работе [100] изучено влияние внешних и внутренних доноров на состав полимерных фракций и их стереорегулярность при полимеризации полипропилена на титан-магниевого каталитических системах. Предполагалось существование трех типов активных центров: аспецифические с двумя координационными вакансиями, изоспецифические активные центры – с одной координационной вакансией и изоспецифические центры, образованные комплексообразованием доноров с одной из координационных вакансий аспецифических активных центров. О наличии трех типов активных центров, отличающихся по стереоспецифичности, при полимеризации пропилена на титан-магниевого каталитических системах в присутствии внешних доноров (силановых соединений) сообщается в работах [101, 102]. Один тип центров – это высокоизоспецифические энантиоморфные центры, формирующие фракцию пропилена, не растворимую в кипящем гептане. Другой – умеренно изоспецифические энантиоморфные центры, на которых образуется изотактический полипропилен с относительно большим содержанием атактических и синдиотактических стереоблоков и, наконец, – симметричные синдиоспецифические центры. Последние два типа ответственны за образование большей части полимера, растворимого в кипящем гептане.

Кинетика полимеризации пропилена, бутена, этилена и стирола на каталитической системе MgCl₂/TiCl₄-Al(C₂H₅)₃ с этилбензоатом и без него исследована в работе [103]. Авторы предполагают, что на поверхности катализатора существуют активные центры различных типов. При этом один тип центров проявляет активность в полимеризации пропилена и бутена, а другие – в полимеризации стирола. Показано, что в присутствии этилбензоата выход полиэтилена растет, вероятно, за счет увеличения числа активных центров. Скорость полимеризации этилена остается постоянной, в то время как кинетика полимеризации пропилена и бутена носит четко выраженный нестационарный характер. Авторы объясняют этот факт восстановлением Ti⁺⁴ и Ti⁺³ до Ti⁺², который активен в полимеризации этилена, но не проявляет каталитическую активность в случае других олефинов.

В работе [104] изучена полимеризация 1-бутена и 1-гексена на каталитической системе TiCl₃-Al(CH₃)₂I. Показано, что по сравнению с пропиленом внедрение первого мономера по связи Ti–C для высших α-олефинов является слабо энантиоселективным. Исходя из представлений о существовании на поверхности TiCl₃ различных типов активных центров, сделан вывод, что более объемные, чем пропилен, α-олефины полимеризуются на наиболее открытых центрах.

Исследование микроструктуры циклополимеров 1,5-гексадиена позволило [105] сделать предположение о наличии непрерывного распределения активных центров, нанесенных на MgCl₂ циглеровских катализаторов по селективности к циклизации и сшивке.

О наличии двух типов активных центров титан-магниевого каталитического системы при полимеризации этилена сообщается в работах [106, 107]. Были определены значения констант скорости роста на этих центрах: 1500 и 10000 л/моль с. Показано, что активные центры, продуцирующие более высокомолекулярный полиэтилен, имеют меньшую термостабильность в процессе полимеризации. Также при полимеризации этилена с помощью введения ^{14}C -меток определено число активных центров в высокоактивном нанесенном катализаторе $\text{MgH}_2/\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [21]. По мнению авторов в изученных системах существует два типа активных центров. Полимеризация этилена на каталитической системе $0.33\text{MgCl}_2/\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ исследовалась и в работе [108]. Показано существование также двух типов активных центров каталитической системы, что, по мнению авторов, обусловлено неэквивалентным соотношением титана и магния на поверхности катализатора и связанного с этим наличием на поверхности атомов титана, активированных и неактивированных магнием.

В работе [109] изучали взаимодействие компонентов каталитических систем $\text{VOCl}_3\text{-Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{VOCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ с неорганическими носителями, содержащими группы OH и адсорбированную воду. На основании результатов элементного анализа продуктов реакции сделан вывод о существовании трех типов структур поверхностных соединений ванадия, содержащих группировку ванадия с различным лигандным окружением на его атоме. В работе исследована кинетика полимеризации этилена на данных системах. Отмечается, что полимеризация проходит с участием компонентов, в которых ванадий не связан химически с поверхностью носителя.

Неоднородность полидиенов по стереорегулярности и молекулярной массе

Неоднородность активных центров каталитических систем типа Циглера–Натта отмечается и при полимеризации диенов. Рассмотрению существующих представлений о механизме стереорегулирования при полимеризации бутадиена на π -аллильных комплексах никеля посвящена работа [110]. Авторы полагали, что бутадиен может вытеснить один или два лиганда из координационной сферы никеля, создавая при этом активный центр для *транс*- или *цис*-стереорегулирования. Каталитическая активность и стереоселективность двух типов активных центров полимеризации определяются, по мнению авторов, как термодинамическими, так и кинетическими параметрами. Следу-

ет отметить также, что данные по микроструктуре полиизопрена, полученного с использованием различных АОС, позволили в работе [66] предположить наличие неидентичности активных центров по стереоспецифичности.

Как и для полиолефинов, для полидиенов имеются сведения о существовании взаимосвязи между кинетической неоднородностью и неоднородностью по стереорегулярности. В работе [111] для фракций полибутадиена, полученного на π -аллильных комплексах никеля, установлена взаимосвязь микроструктуры и ММ полимера. Показано, что чем ниже ММ фракций, тем выше содержание 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев и чем выше ММ, тем выше содержание 1,4-*цис*-звеньев. Проведенные в работе [112] исследования подтверждают наличие симбатности в изменении ММ и микроструктуры полибутадиена, получаемого на *цис*-регулирующей никельсодержащей каталитической системе. Показано, что к понижению ММ и увеличению содержания 1,4-*транс*-звеньев приводят рост концентрации соединений никеля и алюминия, температуры, а также уменьшение концентрации бутадиена. Ранее аналогичное явление наблюдали для кобальтовой системы $\text{R}_2\text{AlCl-CoCl}_2$ под влиянием донорных лигандов (RSH , R_2N , ROR и т.д.) [113]. Долгопоском, Тиняковой, Маковецким и другими авторами [114, 115] было высказано предположение о роли *анти-син*-изомеризации активного центра в процессах стереорегулирования диенов. Снижение концентрации бутадиена при его полимеризации на каталитических системах $\text{R}_2\text{Al-TiI}_2\text{Cl}_2$, $\text{R}_2\text{AlCl-CoCl}_2$ и $\pi\text{-RNiCl-Ni}(\text{OCOCCL}_2)_2$ приводило к повышению содержания в полимере *транс*-звеньев вследствие уменьшения скорости роста цепи и возрастания роли *анти-син*-изомеризации. Было установлено, что *цис*-регулирующие структуры активных центров характеризуются более высокой скоростью полимеризации и формированием макромолекул большей ММ [116–119]. Взаимосвязь ММ и микроструктуры отмечают и авторы работы [118] для фракций диенов, полученных на комплексных катализаторах Циглера–Натта. На рис. 5 приведены зависимости содержания *цис*-1,4-структуры от логарифма ММ фракций полибутадиена и полиизопрена. Содержание *цис*-1,4-звеньев во фракциях падает с уменьшением их ММ. Весьма значительное снижение содержания 1,4-*цис*-звеньев имело место в области $M < 2 \times 10^4$ (с 90 до 70%). Авторы высказывают предположение, что в связи с гетерогенностью катализатора возможно образование активных центров, различающихся по константам скорости роста и *анти-син*-изомеризации, причем во всех случаях на более активных центрах наблюдается образование

макромолекул с большим содержанием 1,4-*цис*-звеньев и большей ММ.

Однако наличие такой взаимосвязи не является прерогативой только гетерогенных каталитических систем. В табл. 5 [119] приведены результаты фракционирования полимера, полученного полимеризацией *транс*-пиперилена на *цис*-регулирующей каталитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} - \text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, в гептане и толуоле. Использовали катализатор, отмытый от свободного триизобутилалюминия. При этом полимеризационная система после добавления мономера становилась однородной, а полученный полипиперилен характеризовался неоднородностью как по ММ, так и по микроструктуре. Кроме того, с уменьшением ММ содержание 1,4-*цис*-звеньев значительно падало, особенно в случае полимеризации в толуоле. Такая связь неоднородности по микроструктуре и ММ полимера проявляется для образцов, полученных на разных стадиях конверсии мономера. Причиной неоднородности данных полимеров является наличие одновременно функционирующих активных центров с различной реакционной и стереорегулирующей способностью.

Наличие широкого и полимодального молекулярно-массового распределения получаемых полимеров

Во многих случаях ионной и ионно-координационной полимеризации получаемые полимеры обладают широким ММР [120–130], а иногда имеют ярко выраженное би- или три-модальное распределение [122, 124–126, 128–130]. Наличие широкого ММР может свидетельствовать о неоднородности активных центров по реакционной способности. Так, методами УФ-спектроскопии и адиабатической калориметрии исследовали кинетику катионной полимеризации *n*-метоксистирила под действием $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SnCl}^-$ в дихлорметане [131]. Найдено, что кривые ММР образующихся полимеров имеют полимодальный характер; три из четырех фракций появляются с самого начала процесса. Сделан вывод о том, что указанное распределение обусловлено ростом цепи на трех типах активных центров.

Методом ГПХ в работе [132] было исследовано ММР полибутадиена, полученного на каталитической системе $(\text{AcAc})_2\text{Ni}-\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ в толуоле. Полимер характеризовался широким бимодальным ММР ($M_w/M_n = 7-10$), обусловленным присутствием низкомолекулярной фракции, состоящей из тетра-, гекса- и пентамеров бутадиена. При полимеризации в особо чистых условиях низкомолекулярная фракция отсутствовала, а ММР было

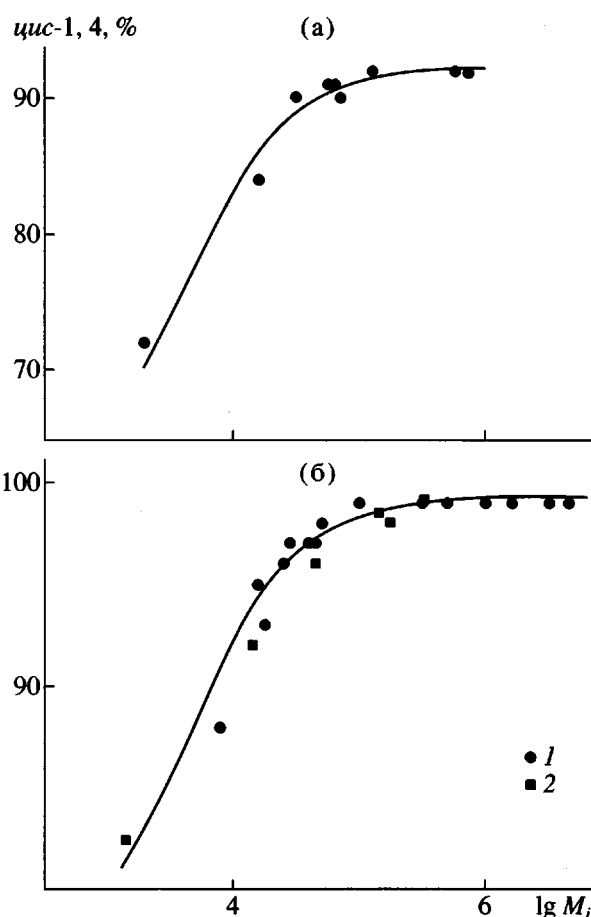


Рис. 5. Зависимость содержания *цис*-1,4-структуры от логарифма ММ фракций полибутадиена (а) и полиизопрена (б): 1 – каучук СКИ-3, 2 – полиизопрен, полученный при низкой концентрации мономера [118].

унимодально. Предполагалось, что за образование низкомолекулярных соединений ответственны быстро погибающие активные центры.

Бимодальное ММР полиэтилена, полученного на каталитической системе Cr/AlPO_4 в изобутане в присутствии триэтилбора в качестве сокатализатора, наряду с другими данными, свидетельствовало о более широком наборе активных центров, чем в случае использования катализатора Cr/SiO_2 [133]. Авторы полагали, что некоторые из активных центров содержат менее стабильную связь Cr -полимер. В результате такие активные центры обладали большей активностью в реакциях передачи цепи на сокатализатор и в реакции β -H-элиминирования.

Причины образования полиэтилена с широким ММР на различных катализаторах Циглера-Натта обсуждались в работе [134]. Отмечалось,

Таблица 5. Результаты фракционирования полипиперилена, полученного полимеризацией в толуоле и в гептане на $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{L}-\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ (конверсия 97%, температура полимеризации 25°C [119])

Фракция, №	Выход фракции, %	Звенья, %		$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n
		цис-	1,4-			
В толуоле						
1	14.8	78	90	1160	280	4.1
2	4.8	75	87	910	230	4.0
3	18.0	73	81	570	180	3.2
4	4.9	70	74	310	120	2.6
5	15.6	68	72	200	150	1.3
6	13.3	62	69	160	120	1.3
7	6.0	58	68	140	110	1.3
8	9.0	54	67	100	80	1.3
9	4.6	45	64	80	70	1.1
10	8.6	44	65	40	30	1.3
Исходный образец		64	74	390	80	4.9
В гептане						
1	9.0	93	97	1890	820	2.3
2	19.5	86	93	1040	430	2.4
3	7.4	78	86	540	260	2.1
4	22.0	75	84	450	180	2.5
5	9.8	70	78	400	130	3.1
6	6.4	67	73	270	150	1.8
7	7.0	65	72	180	120	1.5
8	7.8	60	66	150	100	1.5
9	5.6	60	65	50	35	1.4
Исходный образец		75	80	540	100	5.4

Примечание. L – трибутилфосфат.

что широкое ММР не может быть объяснено гетерогенностью процесса и наличием диффузионных затруднений, а связано, по мнению авторов [134], с образованием различных типов активных центров.

При полимеризации 1-октена на каталитической системе $\text{TiCl}_3-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ полимер имел бимодальное ММР [135]. При этом каждый пик характеризовался наиболее вероятным распределением. Показано, что один пик соответствует более высо-

комолекулярному полимеру, образовавшемуся на одном типе активных центров. Второй пик характеризует более низкомолекулярный продукт, макромолекулы которого растут по крайней мере на двух типах активных центров. Определено число активных центров различного типа, константы скорости реакций роста и передачи цепи.

ММР полибутадиена, полученного на каталитической системе версатат неодима— $(C_2H_5)_2Al_2Cl_3-(i-C_4H_9)_2Al$ при высоких мольных отношениях $Al : Nd$, также было бимодальным [136]. В ходе полимеризации происходило увеличение доли низкомолекулярной фракции. В работе предложена кинетическая схема полимеризации, описывающая кинетику реакции и ММР полимера. Авторы полагают, что низкомолекулярная фракция образуется на растворимых активных центрах, в то время как средняя и высокомолекулярные фракции формируются на активных центрах, возникающих на поверхности осажденного $NdCl_3$. При этом все типы активных центров образуются одновременно.

В работах [128, 136–142] факт наличия широкого ММР также нашел объяснение на основании представления о существовании нескольких типов активных центров, различающихся по вероятности процессов передачи или обрыва полимерной цепи.

Таким образом, в процессах полимеризации каждый тип активных центров производит полимер, характеризующийся индивидуальными ММР и стереорегулярностью, а наблюдаемые характеристики полимера являются суперпозицией большого числа нормальных распределений [143], что и приводит к расширению ММР.

Математическое моделирование процессов полимеризации и сополимеризации с учетом полицентровости каталитических систем

В ряде работ, посвященных математическому моделированию процессов сополимеризации и полимеризации, также предполагается наличие неоднородности активных центров.

Кинетическая модель сополимеризации олефинов на гетерогенных катализаторах Циглера–Натта, предусматривающая наличие нескольких типов активных центров, рассмотрена в работе [144]. Модель объясняет часто наблюдаемую зависимость констант сополимеризации r_1 и r_2 от состава сомономерной смеси. С точки зрения существования различных активных центров при полимеризации α -олефинов в работе [145] трактуется изменение скорости процесса при введе-

нии в реакционную среду второго мономера, а также изменение состава сополимера, образующегося в гетерогенных условиях.

Математическая модель гетерогенной полимеризации и сополимеризации на катализаторах Циглера–Натта, позволяющая учесть наличие двух типов активных центров, описана в работе [146]. Показано, что относительно простая модель способна предсказывать широкое ММР образующихся сополимеров.

De Carvalho с соавторами [147] предложена кинетическая модель сополимеризации олефинов под действием катализаторов Циглера–Натта. Модель основывается на механизме, предполагающем протекание реакции на нескольких типах активных центров в частице катализатора. Кинетическая схема описывает образование и дезактивацию активных центров, а также спонтанный перенос цепи, реакции передачи цепи на водород, мономер и металлоорганическое соединение. Модель позволяет производить расчеты скорости сополимеризации, состава и ММР сополимеров.

С целью моделирования процесса полимеризации олефинов проведен анализ гетерогенных каталитических систем, охватывающий все особенности полимеризации и свойства получаемых полимеров (его молекулярно-массовые характеристики) [148]. При этом принята мультицентровая кинетическая схема, обусловленная существованием трех типов активных центров, отвечающих разным значениям констант скорости роста цепи в соответствии с разными степенями окисления титана. В работе [149] авторы продолжили рассмотрение различных аспектов полимеризации. Моделирование процесса роста полимерной частицы позволило заключить, что диффузионные ограничения являются единственной причиной широкой полидисперсности получаемых полимеров. Модель показала, что главные транспортные ограничения локализуются на уровне макрочастицы. Результаты моделирования подтверждаются экспериментальными данными по газо- и жидкостной полимеризации на титан-магниевого катализаторах. В то же время авторы считают, что высокая полидисперсность полимеров может быть также объяснена существованием более чем одного типа активных центров, каждый из которых отвечает за долю полимера с различными ММР. Однако определить число и дать характеристику активных центров авторы [149] не смогли, поскольку это требовало оптимизации большого числа кинетических параметров.

Для описания полимеризации пропилена в полунепрерывном реакторе на нанесенном катали-

заторе $MgCl_2/TiCl_4$ -этилбензоат-триэтилалюминий предложена кинетическая модель с участием нескольких типов активных центров [150]. Отмечается, что модель адекватно описывает полимеризацию пропилена на данной каталитической системе. Делается вывод, что при отношении $Al : Ti = 6$ система характеризуется наибольшей однородностью активных центров.

В работе [151] предложена модель для расчета ММР полимеров, получаемых анионной полимеризацией. Предполагается наличие двух типов активных центров, различающихся активностью и находящихся в равновесии. Проведенный расчет приводит к бимодальному ММР полимера, образующемуся в начале процесса. Но в ходе полимеризации ММР трансформируется и становится унимодальным. Подчеркивается, что наблюдаемое в эксперименте полимодальное ММР может быть объяснено только наличием более двух типов активных центров.

Разработанная в работе [152] кинетическая модель описывает зависимость конверсии от времени и ММ от конверсии для полимеризации бутадиена на гомогенных катализаторах. Предполагается, что в образовании активных центров участвуют соединения Co , Al и H_2O . Получено хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных по конверсии бутадиена при полимеризации на каталитической системе октанат кобальта-диэтилалюминий хлорид-вода. В то же время, данная модель, учитывающая наличие одного типа активных центров, не позволила описать имеющее место увеличение полидисперсности полибутадиена с конверсией. Для описания полимеризации бутадиена под действием каталитической системы на основе $n-(C_4H_9)Li$ -диглим предложена схема и математическая модель полимеризации с учетом двух типов активных центров [153], которая позволяет рассчитать кинетику изменения концентраций компонентов полимеризации, микроструктуру полибутадиена и его ММР при различных исходных концентрациях мономера. Показано, что модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

Математическая модель полимеризации бутадиена приводится также в работе [154]. Она основана на двухцентровом механизме с различной реакционной способностью активных центров. Все стадии полимеризации имеют два значения констант скорости. В модель также включены обрыв цепи на промоторе (вода) и реакции передачи цепи. В работе показана адекватность модели литературным данным по полимеризации бутадиена на кобальтовой каталитической системе.

Для описания кинетики полимеризации изопрена предложена математическая модель, также учитывающая неоднородность активных центров [155]. Она позволяет рассчитать время превращения мономера и средние значения ММ полиизопрена в зависимости от концентрации реагентов, времени и вероятности протекания разных стадий процесса. Приводится оценка кинетических параметров модели по экспериментальным данным.

Минскером с соавторами методом Монте-Карло исследован процесс формирования активных центров гетерогенных катализаторов Циглера-Натта [156–158]. Рассматривались каталитические системы, образующиеся при взаимодействии компонентов α -(β , γ , δ)- $TiCl_3$, $CrCl_3$, $CoCl_3$, $TiCl_2$ и алкил- или алкилгалогенидов металлов Mg , Zn , Al , Zr , Ve . Были оценены доли различных по строению активных центров в общем составе каталитической системы. Показано, что в зависимости от природы каталитической системы молекула АОС может либо жестко фиксироваться на поверхности катализатора, либо свободно менять свое положение. На стадии физической адсорбции АОС на поверхности трихлоридов титана или ванадия происходит образование активных центров и их распределение по составу и стереорегулирующей способности. В процессе хемосорбции активные центры становятся центрами полимеризации и имеют специфическую биметаллическую краун-структуру "туннельного" типа для α - (γ , δ)- $TiCl_3$ и типа "цветка" для β - $TiCl_3$, которая определяет скорость полимеризации и стереоспецифичность действия катализатора.

РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО НЕОДНОРОДНОСТИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Видно, что проблема существования нескольких типов активных центров различных гетерогенных каталитических систем поднималась многократно. Однако все еще очень трудно определить истинное распределение центров полимеризации, т.е. установить число, кинетические параметры, стереоспецифичность каждого типа активных центров. Работы в этом направлении велись главным образом при изучении полимеризации олефинов. Так, при полимеризации пропилена были определены [143] количественные характеристики кинетической неоднородности полимеризационной системы. Однако эти параметры существенно зависели от модельных представлений о форме распределения центров роста макромолекул по кинетической активности, заложенных в алгоритм расчета. В работе [159] на основе предположения о том, что активные центры

на поверхности каталитической системы состава $\text{MgCl}_2/\text{PhC(O)O}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{TiCl}_4-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ при полимеризации пропилена различаются по константам скорости роста и обрыва цепи, была найдена функция поверхностного распределения плотности центров полимеризации. Определение числа активных центров проводилось по отравлению катализатора с помощью CO. Для полимеризационных систем с быстрой стадией инициирования и полимеризации, протекающей без гибели активных центров, выведены дифференциальные уравнения распределения по числу растущих и "мертвых" цепей. Решение уравнения проводилось с помощью преобразований Лапласа. В результате получены инвариантные времена ММР для модели с изотактическими и атактическими центрами роста цепи.

Применимость метода ингибирования полимеризации под действием CS_2 для исследования распределения активных центров по реакционной способности в процессе полимеризации пропилена на каталитических системах Циглера–Натта ($\text{TiCl}_3-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$; $\text{TiCl}_3-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) показана в работах [160, 161].

В работе [162] путем компьютерного моделирования исследована полимеризация и сополимеризация олефинов на нанесенных катализаторах. В основу модели положено предположение о существовании на поверхности катализатора распределения активных центров по реакционной способности. Для каталитической системы $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ предполагается наличие двух типов активных центров: высокоактивные короткоживущие и низкоактивные, медленно дезактивирующиеся центры. Показано, что при соотношении $\text{Al} : \text{Ti} < 10.7$ распределение центров является унимодальным или бимодальным, но с преобладающим содержанием (> 90%) высокоактивных короткоживущих центров. При $\text{Al} : \text{Ti} > 10.7$ распределение кинетической активности бимодальное с большим содержанием низкоактивных центров.

Авторы работы [163] предполагают наличие на поверхности гетерогенных каталитических систем активных центров, характеризующихся нормальным логарифмическим распределением по константам реакции скорости роста (т.е. нормальным распределением по энергиям активации). В работе выведен ряд уравнений для расчета распределений последовательностей от диад до пентад на каждом j -типе центров. Обсуждается оценка параметров, связанных с каждым j -типом центров. Принимается, что соотношение реакционных способностей каждой u -фракции, полученной

при фракционировании по стереорегулярности, должно рассматриваться как параметр, характеризующий стереорегулирующую способность u -группы j -типа центров, на которых эта фракция производится. Фракционирование каждой u -фракции (методом элюирования с повышением температуры) дает возможность оценить отдельно для каждого j -типа центров константу скорости роста, умноженную на соответствующую долю центров.

Новокшонова с соавторами [164] для анализа неоднородности поверхности активных центров гетерогенных металлокомплексных катализаторов исследовали кинетику газофазной полимеризации пропилена при ступенчатом ингибировании оксидом углерода. Изменяя концентрацию CO и время его контакта с катализатором, была установлена неоднородность активных центров в реакции с оксидом углерода. Уменьшалось как число активных центров, так и величина k_p оставшихся центров после отравления CO. Было установлено повышение эффективной энергии активации полимеризации пропилена при постепенном блокировании оксидом углерода активных центров. В работе [165] предложен метод исследования неоднородности активных центров, основанный на масс-спектрометрическом контроле температурно программированной десорбции продуктов с поверхности катализатора в начальной стадии газофазной полимеризации олефинов. Условия полимеризации были подобраны таким образом, чтобы образовывались низкомолекулярные продукты (до 14 мономерных единиц в цепи). Авторы сообщают о наличии двух хорошо разрешимых максимумов в области 180–210 и 280–320°C при десорбции с поверхности $\text{SiO}_2/\text{TiCl}_4-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Отсюда следует, что катализатор содержит по крайней мере два типа активных центров с различными энергиями активации термической деструкции связей Ti–C. В работе также рассчитано распределение по энергиям активации термической деструкции связей Ti–C для данных активных центров.

Fan, Feng и Yang [166, 167] изучали распределение активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_3-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ при полимеризации октена-1, используя анализ ММР и измерения кинетических параметров. Обнаружено, что все кривые ММР полиоктена-1 могут быть описаны тремя–пятью наиболее вероятными пиками распределения Шульца–Флори, и сделан вывод, что каждое наиболее вероятное распределение соответствует определенному типу активных центров. Таким образом, кривая ММР полимера фактически является отражением распределения активных центров по активности. На основании кинетических данных опреде-

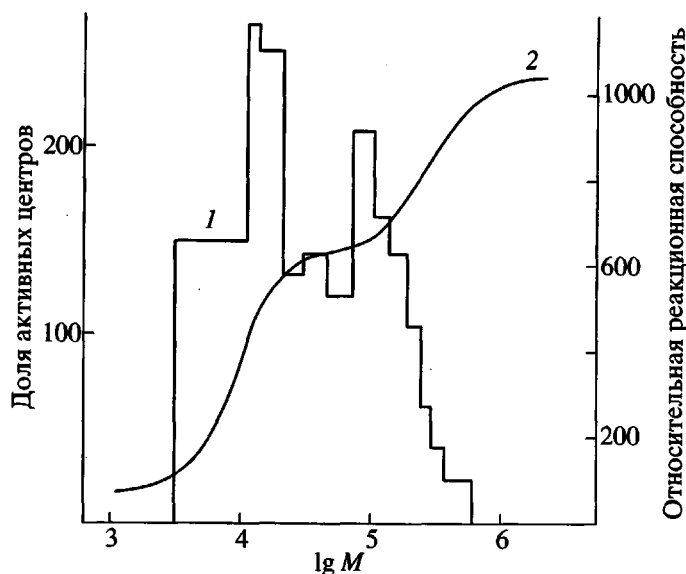


Рис. 6. Распределение числа активных центров полимеризации (1) и обобщенная кривая распределения относительной реакционной способности активных центров (2) по ММ полиоктена. Каталитическая система $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [169].

лены число и кинетические параметры каждого типа активных центров. В последующих работах этих авторов [168, 169] был использован прямой метод исследования активных центров, а именно, фракционирование полимеров по ММ и определение доли активных центров, ведущих к образованию каждой фракции. Концентрация активных центров измерялась подсчетом доли карбонильных групп в каждой фракции и нефракционированном полимере по ИК-спектрам. Карбонильные группы образовывались в результате обрыва полимеризации ацетилхлоридом. Таким образом, было получено распределение числа активных центров по ММ (рис. 6). Показано, что большее число активных центров было обнаружено в низкомолекулярных фракциях. Другими словами, реакционная способность центров полимеризации изменяется от фракции к фракции. Сопоставлением кривой ММР с пиками наиболее вероятных распределений выявило пять типов активных центров, производящих полиоктен-1 различных ММ. Обобщенная кривая ММР была подвергнута делению на пики, соответствующие каждому типу активных центров. Площади этих пиков находились в зависимости от числа и реакционной способности центров. Соответственно молярным отношениям различных типов активных центров была найдена их относительная реакционная способность. Результаты показали, что фактически существует только три группы центров полимеризации, явно различающиеся по каталитической активности (рис. 6, кривая 2).

Будтовым [170] было предложено использовать метод регуляризации Тихонова [171, 172] для нахождения функции распределения активных центров по вероятности обрыва макроцепи из данных о суммарном ММР полимера. При этом не делалось каких-либо предположений о виде искомого распределения.

Известно, что в общем виде ширина ММР полимеров может быть представлена [173, 174] как

$$u = PSX, \quad (1)$$

где u – полидисперсность полимера, P – член, являющийся мерой соотношения реакции полимеризации и диффузионных ограничений, S – фактор, зависящий от распределения активных центров полимеризации по кинетической активности, X – параметр, зависящий от распределения глобул по размерам.

В тех случаях, когда можно принять $P = 1$ и $X = 1$, уширение ММР будет определяться только распределением центров полимеризации по кинетической активности. Для узкого полимеризационного инкремента дифференциальное численное распределение “мертвых” цепей по молекулярной массе $q_n(M)$ описывается наиболее вероятным распределением Флори

$$q_n(M) = \beta \exp(-\beta M) \quad (2)$$

Здесь β – величина, обратная M_n , и характеризует вероятность обрыва цепи. При скорости роста полимерной цепи r_p и суммарной скорости обрыва цепи r_0 , $\beta = 1/m r_0/r_p$ (m – ММ мономера).

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

$$q_w(M) = \int_0^{\infty} \varphi(\beta) M \beta^2 \exp(-\beta M) d\beta \quad (3)$$

Переходя к новым переменным $x = \ln M$, $s = \ln \beta$; $U_\delta(x) \equiv q_w(M)$, уравнение (3) можно представить в виде интегрального уравнения Фредгольма первого рода

$$\int_{-\infty}^{\infty} k(x, z) Z(s) ds = U_\delta(x), \quad (4)$$

где ядро интегрального уравнения (4) $K(x, s) = \exp[s + x - \exp(s + x)]$, а $Z(s) = \varphi(e^s) e^{2s}$.

Сложность решения уравнения (4) относительно $Z(s)$, заключается в том, что оно относится к классу некорректно поставленных задач. Прямое решение такого типа задач в связи с большой погрешностью экспериментальных данных может вообще привести к абсурдному результату.

Для решения задач данного типа наиболее широкое распространение получили методы регуляризации, разработанные школой академика Тихонова [171, 172].

С использованием методики Тихонова определяется такое регуляризованное решение $Z_\alpha(s)$, которое минимизирует функционал $M_\alpha(Z)$:

$$M_\alpha(Z) = \int_c^d \left[\int_a^b K_h(x, s) Z(s) ds - U_\delta(x) \right]^2 dx + \alpha \Omega[Z], \quad (5)$$

где $\Omega[Z]$ – стабилизирующий функционал (регуляризатор), α – невязка. На практике часто ограничиваются рассмотрением регуляризаторов первого порядка.

В работе [170] рассмотрены результаты применения описанного метода при изучении полимеризации этилена на титан-магниевого катализаторах. Поскольку β есть величина, обратная ММ, решение уравнения (5), по мнению авторов [170], было удобно представить в виде графика функции $\varphi(\beta)$ в координатах $\psi(\ln \beta) - \ln M$, где $\psi(\ln \beta) = \varphi(\beta) \beta^2$. Такое представление наглядно демонстрирует влияние кинетической неоднородности активных центров на ММ получаемого полимера. На основании полученных кривых распределения по кинетической неоднородности был сделан вывод о существовании в системе по крайней мере

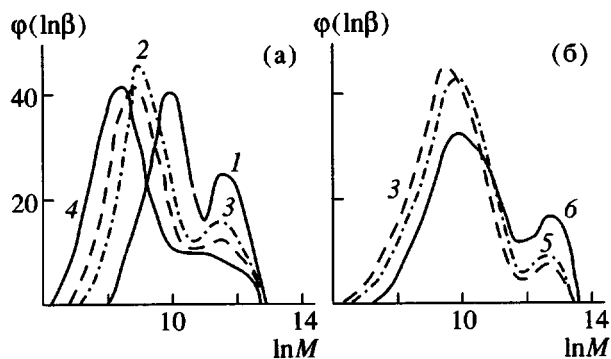


Рис. 7. Зависимость $\varphi(\ln \beta)$ от $\ln M$ при различном мольном соотношении $[H_2] : [C_2H_4]$ в реакционной смеси (а) и температуре полимеризации (б). $[H_2] : [C_2H_4] = 0.72$ (1), 1.92 (2), 4.44 (3), 8.83 (4), 2.70 (5) и 2.20 (6). $T = 80$ (1–4), 60 (5) и 40°C (6) [170].

двух различных типов активных центров, относительные доли которых зависели от температуры и содержания водорода (рис. 7).

В работе [175] был использован описанный выше метод [170], для нахождения функций распределения по кинетической активности центров полимеризации микрогетерогенных неодимсодержащих каталитических систем при полимеризации диенов для различных степеней конверсии мономера (рис. 8, 9). Видно, что даже при небольших степенях конверсий мономера (около 1%) представленные кривые полимодальны. Предполагается, что каждый максимум кривой распределения соответствует по крайней мере одному типу активных центров с данной вероятностью обрыва макромолекулярной цепи. Видно, что с изменением степени конверсии мономера меняется количество максимумов на кривой распределения центров полимеризации. При полимеризации изопрена в начальный момент (рис. 8, кривая 1) отчетливо проявляются два максимума; при достижении конверсии 6.4% (кривая 2) количество пиков увеличивается до трех и далее, после конверсии мономера 7.5% на всех кривых распределения наблюдается четыре максимума. В процессе полимеризации изменяется и вид кривых распределения по кинетической активности. Так, активность центров, ответственных за образование высокомолекулярных фракций полимера, увеличивается в ходе полимеризации за счет уменьшения активности центров, производящих низкомолекулярный полимер.

На распределениях активных центров той же каталитической системы при полимеризации бутадиена (рис. 9) при малых степенях конверсии проявляется два максимума, а в дальнейшем количество пиков остается постоянным и равным

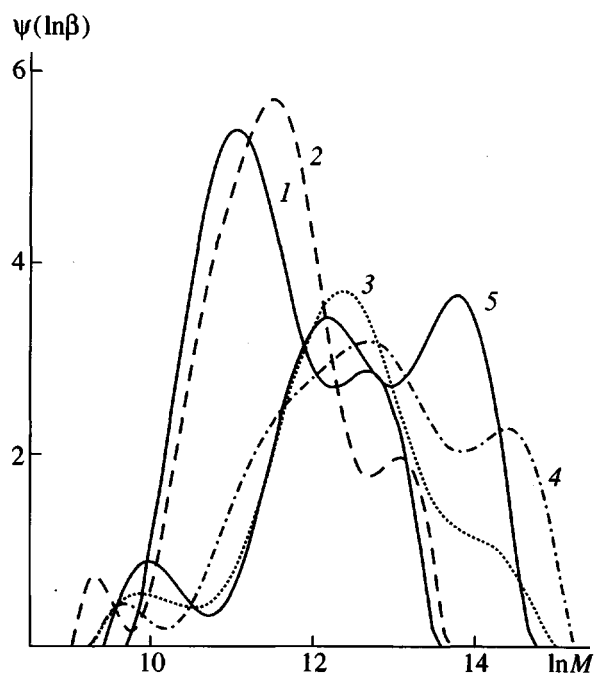


Рис. 8. Распределения по кинетической активности каталитической системы $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ}-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ при полимеризации изопрена. Конверсия мономера 2.6 (1), 6.4 (2), 7.5 (3), 32.7 (4) и 53.4% (5) [175].

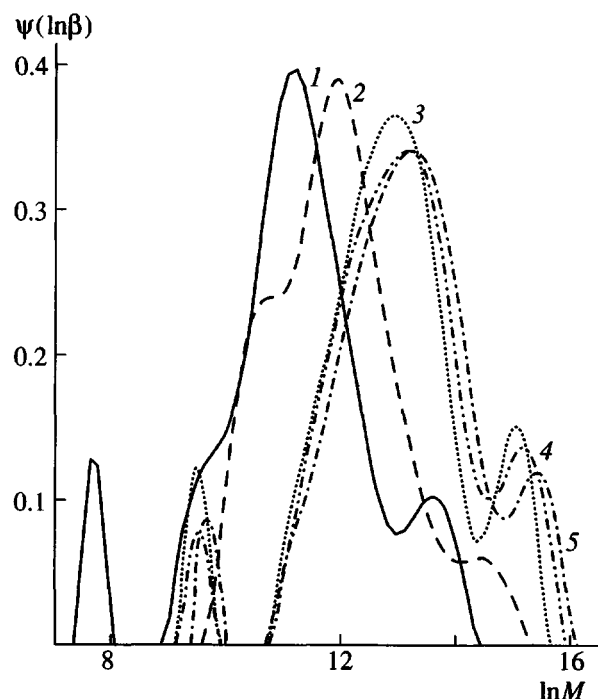


Рис. 9. Распределения по кинетической активности каталитической системы $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ}-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ при полимеризации бутадиена. Конверсия мономера 1.2 (1), 2.5 (2), 8.0 (3), 11.0 (4) и 12.2% (5) [175].

четырем. Положение максимумов в начальный период полимеризации также несколько смещается в область высоких молекулярных масс, а затем остается неизменным.

В работе [176] удалось оценить относительный вклад в процессе полимеризации каждого типа активных центров и проследить за изменением этого вклада в зависимости от степени конверсии. При этом показано, что изменение кинетической активности системы $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ}-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ с увеличением конверсии бутадиена, хоть и отличается по абсолютному значению от зависимостей, полученных при полимеризации изопрена, но имеет такой же вид. Схожесть полученных зависимостей для полиизопрена и полибутадиена позволила предположить [176], что полимеризация обоих мономеров протекает на одинаковых типах активных центров каталитической системы $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ}-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$. Следует полагать, что предложенный в работах [175, 176] анализ кинетической неоднородности на основании экспериментальных кривых ММР позволит в дальнейшем решить также и вопрос о строении различных типов активных центров, полимеризации диенов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные данные убедительно свидетельствуют о многообразии проявления неоднородности каталитических систем в полимеризационных процессах. Однако, несмотря на многочисленные публикации, углубленное изучение этого явления только начинается. Остается невыясненным еще целый ряд вопросов. Прежде всего это вопрос о строении активных центров. Решить его, на наш взгляд, можно, используя экспериментальные данные, квантово-химические методы и рассматривая факторы, влияющие на изменения молекулярных характеристик получаемых полимеров. К ним относятся природа переходного металла и его лигандного окружения, сокатализатора и растворителя, метод формирования каталитической системы, температура. Очевидно, что указанные факторы влияют на электронные характеристики связей в каталитическом комплексе, определяя особенности координации и внедрения мономера. Это приводит к характерному для данной каталитической системы соотношению между брутто константами скорости роста и передачи цепи и константами *анти-син*-изомеризации. Следует учитывать также возможность перераспределения центров полимеризации по кинетической активности в процессе полимеризации.

Авторы надеются, что настоящий обзор современного состояния проблемы послужит стимулом к расширению работ в данной области и выявлению путей управления процессами ионной и ионно-координационной полимеризации неопределенных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгопоск Б.А., Тинякова Е.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1653.
2. Порри Л., Джаруссо А., Риччи Дж. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1698.
3. Сабиров З.М., Уразбаев В.Н., Ефимов В.П., Муллагаллиев И.Р., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 2000. Т. 372. № 5. С. 635.
4. Монаков Ю.Б., Сабиров З.М., Марина Н.Г. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 407.
5. Сабиров З.М., Уразбаев В.Н., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 150.
6. Natta G. // J. Polym. Sci. 1959. № 34. P. 21.
7. Schmeal W.R., Street J.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1972. V. 10. P. 2173.
8. Визен Е.И., Киссин Ю.В. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1774.
9. Долгопоск Б.А., Маковецкий К.Л., Тинякова Е.И., Шараев О.К. Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов. М.: Наука, 1968.
10. Ерусалимский Б.Л., Любецкий С.Г. Процессы ионной полимеризации. Л.: Химия, 1974.
11. Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А. Кинетический метод в синтезе полимеров. М.: Химия, 1973.
12. Монаков Ю.Б., Толстикова Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990.
13. Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
14. Фушман Э.А., Марголин А.Д., Лалоян С.С., Львовский В.Э. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 9. С. 1589.
15. Какито М., Miyatake T. // Сумитомо кагаку. 1990. № 2. С. 25. Цит. РЖХим. 1991. Т. 13. С. 378.
16. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989.
17. Долгопоск Б.А., Тинякова Е.И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1982.
18. Гречановский В.А., Андрианова Л.Г., Агбалова Л.В., Эстрин А.С., Поддубный И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2112.
19. Коцыбенков А.Г., Лазарев С.Я., Будар С.А., Ерохин В.И. // М., 1989. Деп. ЦНИИТЭНефтехим. 12.95.89. № 111-НХ. 31 с.
20. San D., Siew Hew., Courtine P., Jannel J.C., Lalart D., Vijadoux K. // Eur. Polym. J. 1986. V. 22. P. 89.
21. Jaber I. A., Hauschild K., Fink G. // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 9. S. 2067.
22. Grovenstein E. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1986. V. 27. № 1. P. 130.
23. Huberst S., Montaz C., Hemery P., Boilean S., Kintzinger J.P. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1986. V. 27. № 1. P. 133.
24. Cronin J. P., Pepper D. Ch. // Makromol. Chem. 1988. B. 189. № 1. S. 85.
25. Kennedy J.P. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1971. V. 12. № 2. P. 4.
26. Shamanin V.V., Melenevskaya E.Yu., Zgonnik V.N. // Acta Polymerica. 1982. B. 33. S. 175.
27. Шварц М. Анионная полимеризация. Карбанионы, живущие полимеры и процессы с переносом электрона. М.: Мир, 1971.
28. Hali H.K., Atsumi Miharuru // Polym. Bull. 1988. V. 19. № 4. P. 319.
29. Басова Р.В., Рогожкина Е.Д., Шапиро И.О., Изюмников А.Л., Сизиева В.А., Арест-Якубович А.А. // Металлоорганическая химия 1988. Т. 2. № 2. С. 345.
30. Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 2. P. 519.
31. Ouirk R.P., Monroy V.M. // Indian J. Technol. 1993. V. 31. № 4-6. P. 204.
32. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов / Под ред. Платэ Н.А. М.: Мир, 1978.
33. Hernandez A., Semel J., Broecker H.C., Zachman H.G., Sinn H. // Makromol. Chem., Rapid. Commun. 1980. V. 1. № 2. P. 75.
34. Yao W., Jin G., Xu R. // Шию хуагун, Petrochem. Technol. 1988. V. 17. № 2. P. 72.
35. Долгопоск Б.А., Кропачев В.А. // Докл. АН СССР. 1956. Т. 110. № 5. С. 789.
36. Gerbert W., Hinz J., Sinn H. // Makromol. Chem. 1971. B. 144. S. 97.
37. Shcheglova L.V., Pakuro N.I., Arest-Yakubovich A.A. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. P. 1025.
38. Pakuro N.I., Arest-Yakubovich A.A., Shcheglova L.V. // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. P. 3855.
39. Шеглова Л.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2000.
40. Zhaobin L., Giarrusso A. // Stepo'L 94. Abstrs. Int. Synth., Struct. and Ind. Aspects Stereospecific Polymeriz., 1994. С. 216.
41. Camps M., Ait-Hamouda R., Boilean S., Hemery P., Lenz R.W. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 4. P. 891.
42. Chen F., Ying Sh. // Mech. And Kinet. Polym. React. Their Use Polym. Synth.: Int Symp. Honor Prof. Pierre Sigwalt Occas. His 65th Birthday. 1990. Prepr. Sympol'90. Paris. 1990. P. 103.
43. Liang L., Guo Sh., Ying Sh. // Гаодэн сюэслэ хуасюэ сюэбао, Chim. Univ. 1988. V. 9. № 4. P. 384.
44. Endo K., Otsu T. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1990. V. 11. № 12. P. 663.
45. Bywater S. // Abstrs. Int. Symp. Ion. Polymerizat. Istanbul., 1995. P. 58.

46. Bywater S. // Polym. Int. 1995. V. 38. № 4. P. 325.
47. Matyjaszewski K. // J. Macromol. Sci. 1986. V. 26. № 1. P. 1.
48. Vinogradova L.V., Nikolaev N.I., Zgonnik V.N., Erussalimsky B.L. // Eur. Polym. J. 1983. V. 19. № 7. P. 617.
49. Novoselova A.V., Orlova G., Erussalimsky B.L., Adler H.J., Berger W. // Acta polymerica. 1985. B. 36. № 11. S. 599.
50. Adler H.J., Warmuth U., Berger W., Erussalimsky B.L. // Acta Polymerica. 1986. B. 37. № 3. S. 169.
51. Berger W., Riedel S., Adler H.J., Wonderlich G., Lehmann D., Vogl O. // J. Macromol. Sci. A. 1983. V. 20. № 3. P. 239.
52. Erussalimsky B.L. // Acta polymerica. 1983. B. 34. № 11/12. S. 667.
53. Weber S., Chien J.C.W., Hu Y. // Proc. Int. Symp. Transit. Metals and Organometal. Catal. Olefin Polym. Berlin, 1988. P. 45.
54. Wu J., Yang Ch., Liang Zh. // Цуйхуа сюэбао. J. Catal. 1987. V. 8. № 3. P. 293.
55. Brant P., Specs A.N. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 11. P. 2740.
56. Soga K. // Сэкио Гаккайси, J. Jap. Petrol. Inst. 1987. V. 30. № 6. P. 359.
57. Сухова Т.А., Белов Г.П., Дьячковский Ф.С. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 3. С. 669.
58. Bussio V., Corradini P., Ferraro A., Proto A. // Makromol. Chem. 1986. B. 187. № 5. S. 1125.
59. Chien J.C.W., Weber S., Hu Y. // J. Polym. Sci. A. 1989. V. 27. № 5. P. 1499.
60. Shan Ch., Lio Y., Ouyang J., Fan Y., Yang G. // Makromol. Chem. 1987. B. 188. № 3. S. 629.
61. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Савельева И.Г., Жубер Л.Е., Козлов В.Г., Рафигов С.Р. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 6. С. 1431.
62. Kozlov V.G., Marina N.G., Savel'eva I.G., Monakov Yu.B., Murinov Yu. I., Tolstikov G.A. // Inorg. Chim. Acta. 1988. V. 154. № 2. P. 239.
63. Рафигов С.Р., Козлов В.Г., Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Будтов В.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 4. С. 871.
64. Бубнова С.В., Твердов А.И., Васильев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1374.
65. Козлов В.Г., Нефедьев К.В., Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Кучин А.В., Рафигов С.Р. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 3. С. 652.
66. Hsieh H. L., Yeh G. H. C. // Rubber Chem. and Technol. 1985. V. 58. № 1. P. 117.
67. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Толстиков Г.А. // Chemia Stosowana. 1988. V. 32. № 3/4. P. 547.
68. Hsieh H. L., Yeh G. H. C. // Ind. Eng. Chem., Prod. Dev. 1986. V. 26. № 3. P. 456.
69. Kozlov V.G., Sigaeva N.N., Nefedjev K.V., Savelieva I.G., Marina N.G., Monakov Yu. B. // J. Polym. Sci., Polym Chem. 1992. V. 32. P. 1237.
70. Сигаева Н.Н., Козлов В.Г., Нефедьев К.В., Марина Н.Г., Монаков Ю.Б. // Баш. хим. журн. 1998. Т. 5. № 2. С. 30.
71. 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.
72. Сигаева Н.Н., Козлов В.Г., Нефедьев К.В., Козлова О.И., Усманов Т.С., Широкова Е.А., Монаков Ю.Б. // Баш. хим. журн. 1998. Т. 5. № 5. С. 31.
73. Cozewith C., Ver State G. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 4. P. 482.
74. Zakharov V., Yechevskaya L.G., Bucatov G.D. // Makromol. Chem. 1991. B. 192. № 12. S. 2865.
75. Locatelli P., Socchi M.C., Tritto I., Zannoni G. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1988. B. 9. № 8. S. 575.
76. Hayashi T., Inoue Y., Chujo R. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 11. P. 3139.
77. Cheng H.N., Kakugo M. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 8. P. 1724.
78. Kashiwa N., Yoshitake I., Tsutssui T. // Polym. Bull. 1988. V. 19. № 4. P. 339.
79. Cozewith C. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 6. P. 1237.
80. Nowlin T.E., Kissin Yu.V., Wagner K.P. // J. Polym. Sci. A. 1988. V. 26. № 3. P. 755.
81. Kissin Yu.V. // Stepol'94: Abstrs. Int. Symp. Synth., Struct. and Ind. Aspects Stereospecific Polymeriz. Milano, 1994. P. 46.
82. Locatelli P., Socchi M.C., Tritto I., Zannoni G. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1988. V. 9. № 8. P. 575.
83. Keii T. Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization. Tokyo: Chapman-Kodansha Copub., 1972. P. 101.
84. Rishina L.A., Kissin Yu.V., Dyachkovsky F.S. // Eur. Polym. J. 1976. V. 12. P. 727.
85. Doi Y., Keii T. // Makromol. Chem. 1978. V. 179. № 8. P. 2117.
86. Keii T., Terano M., Kimura K., Ishii K. // Proc. Int. Symp. Transit. Metals and Organometal. Catal. Okhu Polym. Berlin, 1989. P. 3.
87. Keii T., Doi Y., Suzuki E., Tamura M., Murata M., Soga K. // Makromol. Chem. 1984. B. 185. № 8. S. 1537.
88. Коширина Г.Н., Волошин И.А., Кравченко Т.В., Шестак Ю.Н. // Пласт. массы. 1985. № 9. С. 8.
89. Soga K., Vozumi T., Vanagihara H. // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 1. S. 31.
90. Rishina L.A., Vizen E.I., Dyachkovsky F.S. // Eur. Polym. J. 1979. V. 15. № 1. P. 93.
91. Рижина А.А., Визен Е.И., Дьячковский Ф.С. // Acta Polymerica 1983. B. 34. № 11/12. S. 702.
92. Zhom X., Lin Sh., Chien J.C.W. // J. Polym. Sci. A. 1990. V. 28. № 10. P. 2609.
93. Chien J.C.W., Kuo Ch. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. № 3. P. 761.
94. Vozka P., Meizlik J. // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 6. S. 1489.
95. Kakugo M., Miyatake T., Naito Y., Mizunuma K. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 2. P. 314.
96. Chujo R., Inoue Y., Itabashi Y., Asakura T., Zhu Shan-Nong // Proc. 7 Eur. Symp. Progr. Polym. Spectrosc. Leipzig, 1986. P. 56.

97. Soga K., Kim H.J., Shiono T. // *Macromol. Rapid. Commun.* 1994. V. 15. № 2. P. 139.
98. Soga K., Shiono T., Yamagihara H. // *Секубай, Cataly. Syst.* 1988. V. 30. № 2. P. 172.
99. Bussio V., Corradini P., De Marbino L., Proto A., Savino V., Albizzati E. // *Makromol. Chem.* 1985. B. 186. № 6. S. 1279.
100. Chudwijek J.C., Miedema A., Rusch B. I., Sudmeijer O. // *Makromol. Chem.* 1992. B. 193. № 6. S. 1463.
101. Harkonen M., Salminen H., Seppala J. // *Stepol'94 Abstrs. Int. Symp. Synth., Struct. and Ind. Aspect Stereospecif. Polymeriz.* Milano, 1994. P. 164.
102. Harkonen M. // *Acta Polytechn. Second. Chem. Technol. and Met. Ser.* 1995. № 223. P. 1.
103. Kashiwa N., Yoshitake I., Tsutsumi T. // *Proc. Int. Symp. Transit. Metals and Organometal. Catal. Olefin Polym.* Berlin, 1988. P. 33.
104. Locatelli P., Sacchi M.C., Tritto I. // *Macromolecules.* 1986. V. 19. № 2. P. 305.
105. Mori H., Kono H., Terano M. // *Macromol. Chem. Phys.* 2000. V. 201. № 5. P. 543.
106. Злотников Л.М., Пономарева Е.Л., Хайкин С.Я., Коротков С.И., Григорьев В.А., Будтов В.П., Иванчев С.С. // *Высокомолек. соед. А.* 1988. Т. 30. № 1. С. 16.
107. Злотников Л.М., Парамонков Е.Я., Пономарева Е.Л., Григорьев В.А. // *Высокомолек. соед. Б.* 1988. Т. 30. № 5. С. 342.
108. Валендо Ф.Я., Утробин О. // *Вести АН Беларуси. Сер. хим. наук.* 1994. № 1. С. 77.
109. Гульцева Н.М., Ушаков Т.М., Крашенинников В.Г., Мешкова И.Н. // *Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов.* 1991. № 11. С. 91.
110. Taube R., Gehrke J.-P., Schmidt U. // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1986. V. 3. P. 389.
111. Wu Y., Jing X., Hu H., Zhang W. // *Иньюн хуасюэ, Chin. J. Appl. Chim.* 1987. V. 4. № 3. P. 70.
112. Азизов А.Г., Насыров Ф.А., Алиев В.С. // *Высокомолек. соед. А.* 1987. Т. 29. № 2. С. 388.
113. Виноградов П.А., Долгопоск Б.А., Згонник В.Н. // *Докл. АН СССР.* 1965. Т. 163. № 5. С. 1147.
114. Долгопоск Б.А., Маковецкий К.Л., Редькина А.И., Соболева Т.В., Тинякова Е.И., Яковлев В.А. // *Докл. АН СССР.* 1972. Т. 205. № 2. С. 387.
115. Маковецкий К.Л., Редькина А.И. // *Докл. АН СССР.* 1974. Т. 215. № 6. С. 1380.
116. Гузман И.Ш., Шараев О.К., Чигир Н.Н., Тинякова Е.И., Долгопоск Б.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1975. Т. 17. № 9. С. 1932.
117. Долгопоск Б.А., Тинякова Е.И., Стефановская И.Ф., Гавриленко И.Ф., Соколова В.Л. // *Докл. АН СССР.* 1976. Т. 229. № 1. С. 119.
118. Валуев В.И., Эстрин А.С., Шляхтер Р.А., Гармонов И.В., Хачатуров А.С., Австрийская Е.Е. // *Высокомолек. соед. Б.* 1978. Т. 20. № 7. С. 512.
119. Хайруллина Р.М., Марина Н.Г., Козлова О.И., Дувакина Н.В., Сигаева Н.Н., Козлов В.Г., Монаков Ю.Б. // *Высокомолек. соед. Б.* 1991. Т. 33. № 6. С. 463.
120. Anderson H., Theode G., Haberland D., Wiss L.E.M. // *Arndt-Univ. Greifswald.* 1985. V. 34. № 1/2. P. 58.
121. Dandge D. K., Heller I.P., Lein C.I., Wilson K.V. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1986. V. 32. № 6. P. 5373.
122. Sepulchre M., Momtaz A., Spassky N. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1986. V. 27. № 1. P. 173.
123. Oliva L. // *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* 1988. V. 9. № 2. P. 51.
124. Dandge D. K., Heller I.P., Lein C.I., Wilson K.V. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1986. V. 27. № 1. P. 273.
125. Schimmel K., Soblimpert R. // *Plaste und Kautsch.* 1988. B. 35. № 2. S. 37.
126. Kamigaito M., Maeda Y., Sawamoto M., Higashimura T. // *Prepr. 4 SPSJ Int. Polym. Conf. New Dev. Polym. Sci. And Technol.* Tokyo, 1992. P. 16.
127. Cann K.J., Karol F.J. // *Abstrs. Am. Int. Chem. Eng. Spring Nat. Meet. New Orleans. La. New York,* 1992. P. 151.
128. Pepper D. Ch. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1996. V. 17. № 3. P. 157.
129. Quirk R.P., Ma I.-I. // *Polym. Int.* 1991. V. 24. P. 197.
130. Jacovic M.S., Favies J.S., Janah H. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1989. V. 10. P. 217.
131. Sauvet G., Moreau M., Sigwalt P. // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1986. № 3. P. 33.
132. Аксенов В.И., Аносов В.И., Колокольников А.С., Мурачев В.Б., Шапкина Е.Ф., Праведников А.С. // *Пром-сть синтез. каучука, шин и резин.-техн. изделий.* 1986. № 7. С. 11.
133. McDaniel M.P., Johnson M.M. // *Macromolecules.* 1987. V. 20. № 4. P. 773.
134. Bohm L.L., Berthold J., Franke R., Stobel W., Wolfmeier U. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1985. V. 26. № 2. P. 374.
135. Fan Zh., Feng L., Yang J. // *Gaofenji Xuebao. Acta Polym. Sin.* 1992. № 5. P. 577.
136. Marguardt P., Reichert R.-U. // *Stepol'94 Abstrs. Int. Symp. Synth. Struct. and Ind. Aspects Stereospecif. Polymeriz.* Milano, 1994. P. 218.
137. Shroder K., Gehrke K. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1992. V. 13. № 12. P. 571.
138. Заворухин Н.Д., Фаворская М.В., Казакова Н.Д., Усманова Д.Р. // *Изв. АН КазССР. Сер. хим.* 1986. № 6. С. 51.
139. Sawamoto M., Fijimori J., Higashimura T. // *Macromolecules.* 1987. V. 20. № 5. P. 916.
140. Новикова Е.В., Полякова Д.К., Троицкий В.В. // *Тез. докл. Всесоюзной конф. "Фундаментальные проблемы современной науки о полимерах", Полимер-90.* Л., 1990. Ч. 1, 2. С. 31.
141. Usami T., Gotoh Y., Takayama Sh. // *Macromolecules.* 1986. V. 19. № 1. P. 2722.
142. Bohm L.L., Berthold U., Franke R., Stobel W., Wolfmeier U. // *Polym. Mater. Sci. And Eng. Proc. ACS*

- Div. Polym. Mater.: Sci. And Eng. V. 53. Fall Meet. Chicago. Ill. 1985. Washington D.C. 1985. P. 393.
143. *Визен Е.И., Якобсон Ф.И.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 927.
 144. *Mc Laughlin K.W., Hoeve C.A.I.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1986. V. 27. № 2. P. 246.
 145. *Spitz R.* // Mech and Kinet. Polym. Reach. Their Use Polym. Synth.: Int Symp. Honor Prof. Pierre Sigwalt Occas. His 65 Birthday. Prepr. Sympol'90. Paris, 1990. P. 15.
 146. *Galvan R., Tirrell M.* // Chem. Eng. Sci. 1986. V. 41. № 9. P. 2385.
 147. *De Carvalho A.B., Gloor P.E., Hamielec A.E.* // Polymer. 1989. V. 30. № 2. P. 280.
 148. *Bonini F., Storti G., Morbidelli M., Carra S.* // Stepol'94. Abstrs. Int. Symp. Synth., Struct. And Ind. Aspect Stereospecif. Polymeriz. Milano, 1994. P. 147.
 149. *Bonini F., Storti G., Morbidelli M., Carra S.* // Gazz. chim. Ital. 1996. V. 126. № 2. P. 75.
 150. *Dumas C., Hsu Ch. C.* // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 37. № 6. P. 1625.
 151. *Jakes J.* // Coll. Czech. Chem. Commun. 1993. V. 58. № 10. P. 2349.
 152. *Honing J.A.J., Gloor P.E., MacGrigor J.F., Hamielec A.E.* // J. Appl. Polym. Sci. 1987. V. 34. № 2. P. 829.
 153. *Зак А.А., Перлин Б.А., Шнаков П.П., Ермакова И.И., Ряховский В.С., Дроздов Б.Т., Еремينا М.А.* // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. № 1. С. 227.
 154. *Nitirahardjo S., Lee S., Miller J.W.* // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 44. № 5. P. 837.
 155. *Кафаров В.В., Ветохин В.Н., Тихомиров С.Г.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 6. С. 1425.
 156. *Minsker K.S., Karpasas M.N., Monakov Yu. B., Zaikov G.E.* // Eur. Polym. J. 1985. V. 21. № 11. P. 973.
 157. *Минскер К.С., Карпасас М.М., Заиков Г. Е.* // Успехи химии 1986. Т. 55. № 1. С. 29.
 158. *Минскер К.С., Карпасас М.М., Ельяшевич А.М.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1902.
 159. *Keii T.* // Proc. Int. Symp. Resent Dev. Olefin Polym. Catal. Amsterdam, 1990. P. 1.
 160. *Vozka P., Meizlik J.* // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 7. S. 1519.
 161. *Vozka P., Meizlik J.* // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 3. S. 589.
 162. *Hsu C.C., Dusscoult J.J.A., Cunningham M.F.* // Polym. Mater. Sci. And Eng.: Proc. ACS Div. Polym. Mater. sci. And Eng. V. 58. 3 Chem. Congr. N. Am. Washington, 1988. P. 385.
 163. *De Carvalho A.B.M., Gloor P.E., Hamielec A.E.* // Polymer. 1990. V. 31. № 7. P. 1294.
 164. *Новокушнова Л.А., Гаврилов Ю.А., Ковалева Н.Ю., Лодыгина Т.А., Лейтунский И.О., Жигач А.Н., Чебунин М.В.* // Науч. конф. ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН. М., 1995. С. 37.
 165. *Novokshonova L.A., Kovaleva N.Yu., Gavrilov Uy.A., Krashennnikov V.A., Leipunskii I.O., Zhigach A.N., Larichev M.N., Chebunin M.V.* // Polym. Bull. 1997. V. 39. P. 59.
 166. *Fan Z.-Q., Feng L.-X., Yang S.-L.* // Chem. J. Chinese Univ. 1991. V. 12(12). P. 1681
 167. *Fan Z.-Q., Feng L.-X., Yang S.-L.* // Chem. J. Chinese Univ. 1992. V. 13(1). P. 137.
 168. *Fan Z.-Q., Feng L.-X., Yang S.-L.* // Acta. Polym. Sin. 1993. V. 6. P. 691.
 169. *Fan Z.-Q., Feng L.-X., Yang S.-L.* // J. Polym. Sci. A. 1996. V. 34. № 16. P. 3329.
 170. *Будтов В.П., Зотиков Э.Г., Пономорева Е.Л., Гандельсман М.И.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 1094.
 171. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.* Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986.
 172. *Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г.* Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990. С. 232.
 173. *Френкель С.Я.* Введение в статистическую теорию полимеризации. М.; Л: Наука, 1965. С. 33.
 174. *Бартнев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
 175. *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.
 176. *Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 1. С. 112.

Multiplicity of Catalytic Systems in Polymerization Processes

Yu. B. Monakov and N. N. Sigaeva

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

Abstract—The data that were reported during the last 15 years on the nonuniformity of catalytic systems used in the polymerization of unsaturated compounds are collected and analyzed. The multiplicity of heterogeneous, microheterogeneous, and homogeneous catalysts is exemplified. The methods for obtaining information about the kinetic and stereospecific nonuniformity distribution of active sites in catalytic systems are discussed. It is concluded that the multiplicity of catalytic systems is typical for the majority of ionic and ion-coordination polymerization processes.