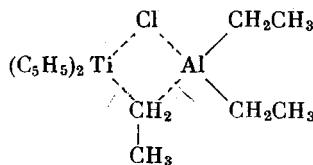


**О ВЛИЯНИИ СТРОЕНИЯ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКОГО
КОМПОНЕНТА КОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ХАРАКТЕР
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА**

***С. Е. Бреслер, М. И. Моссевичкий, И. Я. Поддубный,
Ши Гуань-и***

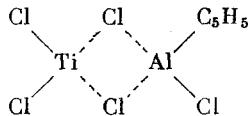
Работами многих авторов установлено, что при полимеризации под действием гетерогенных комплексных катализаторов типа Циглера-Натта как ход процесса, так и структура образующегося полимера весьма тонко зависят от состава катализатора [1]. При этом существенным оказывается не только химический состав, но и модификация решетки кристаллического компонента катализатора. Вместе с тем, в настоящее время весьма трудно заранее предсказать, как изменяются свойства того или иного катализатора в результате даже незначительного изменения одного из его компонентов. Главной тому причиной является отсутствие твердых представлений о многих деталях механизма катализитической полимеризации. Нерешенным остается, в частности, такой важный вопрос, как механизм роста полимерной цепи.

Одним из основных пунктов разногласий является местонахождение активной связи, т. е. той связи в комплексе, по которой происходит последовательное присоединение мономерных единиц. Многие авторы для обозначения этой связи предпочитают ограничиваться общей формулой Металл-С. Но компоненты катализатора содержат, как правило, два металла, например, титан и алюминий, каждый из которых выполняет, очевидно, свою специфическую функцию. Высказывалось мнение, что основной функцией алюминийорганического компонента является алкилирование хлорида титана. Образующееся при этом титан-органическое соединение и осуществляет полимеризацию по связи Ti—C [2]. Однако Натта и его сотрудникам удалось выделить в чистом виде ряд биметаллических катализически активных комплексов, в которых взаимодействие компонент осуществляется через «мостиковую» связь, как, например, в комплексе



В таком комплексе активной, в принципе, может оказаться как связь Ti—C, так и связь Al—C. В ряде работ Натта, оперируя выделенными им катализическими комплексами разного состава, рассмотрел возможность присоединения мономерных звеньев как по связи Ti—C, так и по связи Al—C [3—5]. Из приводимых им данных следует, что активной является связь Al—C. Более того, учитывая, что были выделены катализически активные комплексы, в которых мостиковая связь не включает

углерода [5], например



следует сделать вывод, что активной является внешняя по отношению к мостиковой связь Al—C [5]. В противном случае пришлось бы предположить, что присоединение первого мономерного звена происходит по связи Металл—Cl.

Однако, если атом алюминия непосредственно участвует в акте роста полимерной цепи, то структура алюминийорганического соединения, входящего в состав катализатора, должна влиять на ход процесса полимеризации, ибо реакционная способность активной связи Al—C зависит от характера остальных связей атома алюминия.

В настоящей работе предпринята попытка выявить различия в катализической активности центров полимеризации при взаимодействии в одном случае $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, а в другом — $\text{AlCl}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$ с треххлористым титаном, обладающим β -модификацией кристаллической решетки ($\beta\text{-TiCl}_3$).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Изучалась полимеризация чистого изопрена (без растворителя) под действием катализаторов, исходными компонентами которых были TiCl_4 и $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. Методики проведения полимеризации и расчета молекулярных весов и молекулярно-весовых распределений полимеров были описаны ранее [7]. Как известно, катализическая система $\beta\text{-TiCl}_3 - \text{AlCl}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$ формируется путем взаимодействия TiCl_4 с $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ при молярном соотношении 1 : 1 [8, 9]. При этом практически весь TiCl_4 переходит в $\beta\text{-TiCl}_3$. Эта система при комнатной температуре стабильна. Химическое взаимодействие $\text{AlCl}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$ с $\beta\text{-TiCl}_3$ может иметь место только выше 80° . Иначе ведет себя $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, который при комнатной температуре активно восстанавливает $\beta\text{-TiCl}_3$ до TiCl_2 , а сам превращается в $\text{AlCl}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$. С $\alpha\text{-TiCl}_3$ эта реакция требует значительно более высокой температуры [1, 10].

Для того чтобы успеть провести полимеризацию на системе $\beta\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ до того, как ее компоненты вступят в химическую реакцию, мы поступали следующим образом. В отдельном отсеке реакционной ампулы путем взаимодействия TiCl_4 с $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ при молярном соотношении 1 : 1 получали $\beta\text{-TiCl}_3$. После выдержки в течение 15–20 час. при комнатной температуре к нему уже при температуре опыта из второго отсека ампулы приливали мономер (молярное отношение мономера к TiCl_3 равно 3000 : 1), в который заранее было добавлено эквимолярное по отношению к TiCl_3 количество $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. К сожалению, в такой системе, наряду с $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, содержится также $\text{AlCl}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$, образовавшийся из $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ при восстановлении TiCl_4 . Однако, как видно из дальнейшего, это обстоятельство не должно существенно повлиять на полученные результаты. Описанный прием позволял проследить за ходом полимеризации в присутствии $\beta\text{-TiCl}_3$ и $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ до того, как между ними произойдет химическая реакция. Внешним признаком последней являлось внезапное почернение реакционной смеси вследствие превращения TiCl_3 в TiCl_2 . При этом полимеризация практически прекращалась.

Результаты опытов по полимеризации изопрена на системе $\beta\text{-TiCl}_3 - \text{AlCl}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$, выдержанной до полимеризации в течение суток при комнатной температуре, детально обсуждались нами ранее [7]. Вкратце

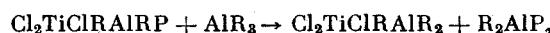
они сводятся к следующему. При температуре полимеризации 30° и ниже ограничение молекулярных цепей осуществляется согласно механизму, являющемуся специфическим для гетерогенной полимеризации на комплексных катализаторах. Особенностью образующегося при этом полимера является отсутствие в нем компонент с молекулярным весом меньше некоторого критического. С понижением температуры полимеризации молекулярно-весовые распределения смещаются в область больших молекулярных весов. Характер изменения молекулярного веса полимера и начальной скорости полимеризации с температурой приведены в таблице.

Полимеризация изопрена

Температура полимеризации, $^\circ\text{C}$	Каталитическая система						
	$\beta\text{-TiCl}_3 - \text{AlCl}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$		I + [Al(изо- $\text{C}_4\text{H}_9)_3$ с мономером]		I + [AlCl(изо- $\text{C}_4\text{H}_9)_2$ с мономером]		
	начальная скорость полимеризации, % конверсии/мин	\bar{M}	максимальная длительность полимеризации (до восстановления Ti^{+2} в Ti^{+3})	начальная скорость полимеризации, % конверсии/мин	\bar{M}	начальная скорость полимеризации, % конверсии/мин	
30	1	$5-6 \cdot 10^5$	~30 сек.	12	$1,6 \cdot 10^5$	1	$5,4 \cdot 10^5$
0	~0,4%	$9-10 \cdot 10^5$	2–3 мин.	6	$7 \cdot 10^5$		
-30	<0,1%	$2 \cdot 10^6$	>20 »	0,9	$2 \cdot 10^6$		

При наличии в системе $\beta\text{-TiCl}_3$ и $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ картина полимеризации при 30° оказывается качественно иною¹. Полимеризация идет в течение первых 30–40 сек. после введения мономера с $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, пока титан остается в трехвалентном состоянии. Весьма малая длительность полимеризации затрудняла получение достаточно точных кинетических данных. Однако, учитывая результаты ряда параллельных опытов, следует считать, что начальная скорость полимеризации в этом случае на порядок выше, чем при тех же условиях на системе $\beta\text{-TiCl}_3 - \text{AlCl}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$.

Присутствие $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ при 30° в реакционной смеси сильно отражается и на характере молекулярно-весового распределения полимера. В то время как при полимеризации на выдержанной системе $\beta\text{-TiCl}_3 - \text{AlCl}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$ в образующемся полизопрене, начиная с самых ранних степеней конверсии, практически отсутствуют компоненты с молекулярным весом ниже $2 \cdot 10^5$ (при $\bar{M} = 5-6 \cdot 10^5$), наличие свободного $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ приводит к резкому увеличению доли низкомолекулярных фракций и снижению \bar{M} до $1,6 \cdot 10^5$. Возможное объяснение этого явления состоит в следующем. В ходе процесса полимеризации может идти реакция замены при активном центре растущей полимерной цепи на AlR_3 (R — углеводородный радикал) согласно схеме [11]



где Р — полимерный радикал.

В результате такой реакции на реорганизованном комплексе начинается рост новой макромолекулы, а полимерная цепь с атомом алюминия на конце переходит в раствор. Полимерные цепи с алюминием на конце об-

¹ При этом в смеси присутствует, очевидно, эквимолекулярное количество $\text{AlCl}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$. Однако, принимая, что оба алюминийорганических соединения участвуют в процессе полимеризации независимо друг от друга (т. е. их эффект аддитивен), действием $\text{AlCl}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$ при наличии $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ в первом приближении можно пренебречь. Справедливость этого положения подтверждается данными, приведенными в таблице.

разуются также при спонтанной диссоциации катализитического комплекса по мостиковой связи. Полимерная молекула с атомом алюминия на конце, если ее молекулярный вес меньше критического, продолжает свой рост после реадсорбции на активном участке хлорида титана, сопровождающейся реставрацией катализитического комплекса.

По существующим представлениям [12], активные участки на поверхности треххлористого титана группируются на изломах, трещинах и других дефектах, открывающих доступ к ионам Ti^{+3} . В рассматриваемом случае на реакцию полимеризации накладывается необратимая реакция инактивации катализатора, обусловленная тем, что число и размеры активных участков сразу же после начала полимеризации быстро убывают до их полного исчезновения вследствие восстановления ионов Ti^{+3} до Ti^{+2} под действием $Al(iso-C_4H_9)_3$. При этом длительность роста молекулярной цепи может оказаться соизмеримой со временем всего процесса полимеризации, и в результате многие цепи к моменту прекращения полимеризации не успевают вырасти до критических размеров, обусловленных специфическим механизмом ограничения, обсуждавшимся нами ранее [7]. Такая интерпретация приведенных данных представляется вероятной, но требует дальнейшего экспериментального подтверждения.

Однако и любое другое объяснение также должно учитывать тот факт, что снижение молекулярного веса полизопрена наблюдается только при наличии в системе триалкилалюминия, в то время как добавка с мономером такого же количества хлористого диалкилалюминия не вызывает существенных изменений в ходе процесса и не отражается на молекулярном весе полимера (см. таблицу).

Весьма интересные результаты были получены в аналогичных экспериментах при низких температурах полимеризации (предварительную выдержку продуктов взаимодействия $TiCl_4$ и $Al(iso-C_4H_9)_3$ осуществляли, как и ранее, в отдельном отсеке ампулы при комнатной температуре). При 0° покраснение реакционной смеси, указывающее на переход титана в двухвалентное состояние, происходит через 2—3 мин. после введения мономера с добавкой $Al(iso-C_4H_9)_3$, т. е. полимеризация продолжается в 5—6 раз дольше, чем в аналогичном опыте при 30° ; при этом успевает заполимеризоваться около 10% мономера. В контрольных опытах, проведенных без добавки $Al(iso-C_4H_9)_3$, степень конверсии за это же время не достигает 1%. Снижение молекулярного веса, обусловленное добавкой $Al(iso-C_4H_9)_3$, в данном случае оказалось относительно меньшим, чем в случае полимеризации при 30° (см. таблицу).

При -30° полимеризацию с добавкой $Al(iso-C_4H_9)_3$ вели 20 мин., и в течение этого времени смесь сохраняла коричневую окраску, т. е. восстановления титана до двухвалентного не наблюдалось. Средний молекулярный вес ($\sim 2 \cdot 10^6$), а также характер молекулярно-весового распределения полимера оказались практически такими же, как и при полимеризации без добавки $Al(iso-C_4H_9)_3$. Это означает, что при -30° в присутствии $Al(iso-C_4H_9)_3$ не происходит преждевременного прекращения роста цепей, имеющего место при более высокой температуре полимеризации. Однако скорость полимеризации и в этом случае оказалась значительно более высокой, чем в контролльных опытах (см. таблицу).

Таким образом, во всем исследованном интервале температур (от -30 до $+30^\circ$) обнаруживается зависимость скорости полимеризации изопрена от того, участвует ли в образовании катализитического комплекса триалкилалюминий или хлористый диалкилалюминий, в котором один из углеводородных радикалов замещен хлором. Достаточно указать, что в присутствии $Al(iso-C_4H_9)_3$ полимеризация при -30° идет почти с такою же скоростью, как при $+30^\circ$ в присутствии только $AlCl(iso-C_4H_9)_2$.

Выше отмечалось, что в настоящее время существуют теории, совершенно по-разному интерпретирующие механизм действия комплексных катализаторов. Приведенные данные еще раз показывают, что роль алю-

миниорганического соединения не сводится лишь к вспомогательной функции алкилирования титана. Только непосредственное участие молекул алюминийорганического соединения в процессе полимеризации может обусловить наблюдавшуюся зависимость скорости полимеризации от состава алюминийорганического соединения. Эта зависимость проявляется особенно наглядно при достаточно низкой температуре полимеризации, когда затормаживается побочная реакция дальнейшего восстановления титана под действием триалкилалюминия.

В рамках модели комплексных активных центров полимеризации, образовавшихся в результате адсорбции молекул алюминийорганического соединения на поверхности хлорида титана, полученные данные могут быть интерпретированы двояко. Во-первых, различие в скоростях полимеризации может быть обусловлено различной адсорбционной способностью $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ и $\text{AlCl}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ на поверхности $\beta\text{-TiCl}_3$. Очевидно, что тогда и концентрация активных центров полимеризации может оказаться разной. В пользу такого предположения можно привести данные Натта с сотрудниками [13, 14], которые определили, что на поверхности $\alpha\text{-TiCl}_3$ степень адсорбции $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ примерно вдвое выше, чем $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Вторая интерпретация вытекает из рассмотрения структуры активных комплексов. В случае системы $\text{TiCl}_3-\text{AlR}_3$ она может быть условно изображена в виде формулы



а для системы $\text{TiCl}_3-\text{AlClR}_2$:



Примем также, что рост полимерной цепи в обоих случаях происходит по одной из внешних связей $\text{Al}-\text{C}$. Структуры комплексов (I) и (II) отличаются тем, что в последнем углерод, входящий в состав мостиковой связи, замещен более электроотрицательным хлором, который сильнее оттягивает на себя электронное облако алюминия. Вследствие этого снижается электронная плотность связей $\text{Al}-\text{C}$, что приводит к уменьшению их реакционной способности. Поэтому на комплексе (I) рост полимерных цепей должен происходить быстрее, чем на комплексе (II).

Обе предложенные интерпретации не являются взаимоисключающими и вполне возможно, что оба фактора (концентрация активных центров полимеризации и реакционная способность активной связи) в той или иной мере определяют полученные результаты.

Выводы

- Получены данные, непосредственно указывающие на зависимость характера процесса полимеризации изопрена под влиянием комплексного катализатора от состава алюминийорганического компонента, что свидетельствует об участии последнего в составе активного центра.

- Обсужден возможный механизм влияния строения алюминийорганического компонента комплексного катализатора на скорость полимеризации изопрена и молекулярные веса образующихся полимеров.

Институт высокомолекулярных соединений

АН ССР

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию

20 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, L. Porri, L. Fiore, *Gazz. chim. ital.*, 89, 761, 1959.
2. D. Ludlum, A. Anderson, C. Ashby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1380, 1958.
3. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, E. Mantica, M. Peraldo, *J. Polymer Sci.*, 26, 120, 1957.
4. G. Natta, P. Corradini, I. Basai, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 755, 1958.
5. G. Natta, G. Mazzanti, *Tetrahedron*, 8, 86, 1960.
6. М. И. Мосеевицкий, Успехи химии, 28, 465, 1959.
7. С. Е. Бреслер, М. И. Мосеевицкий, И. Я. Поддубный, Ши Гуань-и, Высокомолек. соед., 3, 820, 1961.
8. W. Saltman, W. Gibbs, J. Lal, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 5615, 1958.
9. G. Natta, L. Porri, L. Fiore, *Chimica e industria*, 41, 398, 1959.
10. И. И. Болдырева, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кроль, Высокомолек. соед., 1, 900, 1959.
11. G. Natta, L. Giuffre, I. Pasquon, *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8), 25, 417, 1958.
12. B. Hargitay, L. Rodriguez, M. Miotto, *J. Polymer Sci.*, 35, 559, 1959.
13. G. Natta, G. Pajaro, I. Pasquon, V. Stellacci, *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8), 24, 479, 1958.
14. G. Natta, *Gazz. chim. ital.*, 89, 89, 1959.

EFFECT OF ORGANOALUMINUM STRUCTURE OF A COMPLEX CATALYST ON THE CHARACTER OF ISOPRENE POLYMERIZATION

S. E. Bresler, M. I. Mosevitskii, I. Ya. Poddubnyi, Shi Guan-i

Summary

The effect of the structure of the organoaluminum component of a complex catalyst on the character of isoprene polymerization has been investigated. It has been found that in this reaction the activity of the system $\beta\text{-TiCl}_3 - \text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3$ is about 10 times higher than that of $\beta\text{-TiCl}_3 - \text{AlCl(iso-C}_4\text{H}_9)_2$. This shows that the organoaluminum component is part of the active center and participates directly in the growth of the polymer chain. If isoprene polymerization is carried out above 0° in the presence of $\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3$ then owing to chemical reaction of the latter with TiCl_3 rapid inactivation of the catalyst, as well as lowered molecular weight of the polymer are observed. Such side effects are retarded at temperatures below 0° C. This made it possible at -30° to obtain the same homogeneous, high molecular polyisoprene ($M \approx 2 \cdot 10^6$) in the presence of $\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3$ as the authors had formerly obtained with the system $\beta\text{-TiCl}_3 - \text{AlCl(iso-C}_4\text{H}_9)_2$, but at considerably higher rates with the former.