

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том ХІІІ

1971

№ 5

УДК 543.422.4 : 54 2.97

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ ИЗОПРЕНА С КОМПОНЕНТАМИ  
ГЕТЕРОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ  
ЦИГЛЕРА-НАТТА ПО ДАННЫМ ИНФРАКРАСНЫХ  
СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

*K. B. Нельсон, И. В. Иконицкий, В. А. Рыжиков*

ИК-спектры поглощения позволяют получать непосредственную и дифференцированную информацию о механизме взаимодействия компонентов катализитической системы Циглера — Натта. Однако этому вопросу посвящено небольшое число работ [1—5], что связано со значительными экспериментальными трудностями, которые возникают при изучении таких систем с помощью спектров поглощения. Основными из них являются гетерогенность среды и высокая чувствительность компонентов к следам кислорода, влаги и другим дезактиваторам. Тем не менее именно гетерогенная среда делает возможным последовательное рассмотрение взаимодействия каждого из компонентов катализатора.

В ранее опубликованной нами работе [6] было рассмотрено взаимодействие изопрена с поверхностью чистого  $\beta\text{-TiCl}_3$  без алюминийорганической составляющей. В настоящей работе в качестве катализатора рассмотрены двух- и трехкомпонентные системы:  $\beta\text{-TiCl}_3 +$  алюминийалкил и  $\beta\text{-TiCl}_3 +$  алюминийалкил +  $\text{TiCl}_4$ .

Экспериментальная часть

Исследование проводили в отсутствие растворителя. В качестве алюминийорганических соединений были выбраны  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ . Триэтилалюминий (ТЭА) перегоняли под вакуумом при  $49^\circ$  и давлении 1 мм, триизобутилалюминий (ТИБА) — при  $55^\circ$  и 1,5—2 мм. Дизобутилалюминийхлорид (ДИБАХ), перегнанный на сорокатарелочной колонке при  $130^\circ$  и давлении 1 мм, имел чистоту выше 99 %. Изопрен отгоняли из смеси с литийбутилом, он имел чистоту 99,5 %. Четыреххлористый титан применяли марки «чистый» после разгонки над стружками меди в токе сухого аргона. Все исходные вещества помещали в специальные стеклянные ампулы с перегородкой и бойком.  $\beta$ -Треххлористый титан получали восстановлением паров  $\text{TiCl}_4$  водородом в высокочастотном тлеющем газовом разряде [7]. В работе применяли адсорбционную методику исследования. Поскольку исходные алюминийорганические соединения (АОС) являются высококипящими жидкостями [8], то для изучения взаимодействия их паров в адсорбированном состоянии была сконструирована специальная реакционная инфракрасная кювета (рис. 1) из молибденового стекла с окнами из КBr, которые приклеивали на пинцете к шлифованным поверхностям. ИК-кювету присоединяли к высоковакуумной установке, схема которой показана на рис. 2. Конструкция установки позволяла поместить ИК-кювету непосредственно перед входной щелью монохроматора. Кювету эвакуировали до давления порядка  $5 \cdot 10^{-6}$  мм, после чего заполнялиарами  $\text{TiCl}_4$  и водородом. После достижения суммарного давления 2—3 мм зажигали газовый разряд в пространстве между окнами кюветы с помощью генератора высокой частоты ГВ-5\*. Окна кюветы охлаждали воздушным потоком ( $20^\circ$ ) для предотвращения перегрева во время проведения реакции. В результате происходящей реакции восстановления на окнах и стенах ИК-кюветы осаждался темно-коричневый порошок с удельной поверхностью порядка  $155 \text{ м}^2/\text{г}$  [4]. Реакцию восстановления прекращали, когда на окнах ИК-кюветы получался непрозрачный в видимом свете слой  $\beta\text{-TiCl}_3$ .

\* Производство экспериментальных мастерских НИФИ ЛГУ им. А. А. Жданова.

После удаления летучих продуктов реакции на поверхность  $\beta$ - $TiCl_3$  адсорбировали пары АОС, для чего в отростке кюветы (рис. 1) разбивали ампулу с АОС и, поворачивая отросток вокруг шлифа, переливали часть жидкости на сферическое утолщение внутри кюветы. Капля жидкости растекалась тонким слоем вдоль трубки, нижний участок которой нагревали электропечью. Температуру печи поддерживали постоянной в заданных пределах с помощью автоматического регулирующего устройства. Тонкий слой жидкости АОС, соприкасаясь с нагретой поверхностью трубы ( $80-90^\circ$ ), интенсивно испарялся. С помощью электромагнита испаряющуюся поверхность

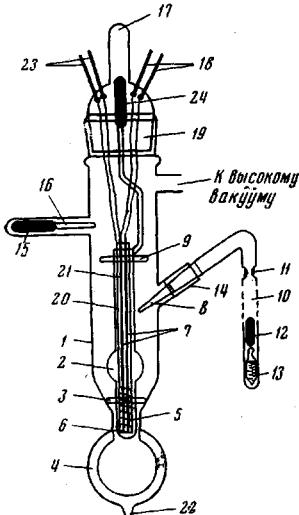


Рис. 1

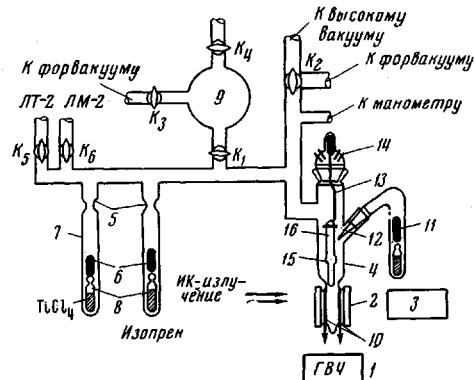


Рис. 2

Рис. 1. ИК-кувента для исследования спектров АОС в адсорбированном состоянии:

1 — корпус; 2 — сферическое утолщение; 3 и 9 — фиксаторы; 4 — шлифованная поверхность; 5 — электропечь; 6 — термопара; 7 — стеклянные трубы; 8 — отросток для вывода жидкого АОС; 10 — ампула; 11 — перетяжка; 12 — железный боец в стекле; 13 — ампула с веществом; 14 и 19 — шлифы; 15 — карман кюветы; 16 — магнитный фиксатор; 17 — направляющий отросток; 18 и 23 — электроводы для термопары и электропечи; 20 — стеклянная трубка, передвигаемая с помощью электромагнита; 21 — стеклянная изолирующая трубка; 22 — карман кюветы для слива неиспарившегося АОС; 24 — железный сердечник в стекле

Рис. 2. Схема установки для изучения гетерогенного катализа с помощью ИК-спектров поглощения:

1 — генератор высокой частоты; 2 — окна из КВг; 3 — монохроматор; 4 — ИК-кувента; 5 — перетяжки; 6 и 11 — железные бойки; 7 — отростки; 8 — ампулы с веществами; 9 — сосуд с водородом; 10 — колышевые электроды; 12 — отросток для вывода жидкости; 13 — стеклянный шток; 14 — электроводы; 15 — сферическое утолщение; 16 — стеклянная трубка, перемещаемая магнитом; K<sub>1</sub> — K<sub>6</sub> — вакуумные краны

можно было располагать в непосредственной близости от оконок кюветы, на которых находился слой  $\beta$ - $TiCl_3$ . Съемку ИК-спектров производили на спектрофотометре UR-10 в области  $3800-400\text{ см}^{-1}$ . ИК-спектры чистых АОС снимали в стандартных неразборных жидкостных ИК-куветах, которые заполняли веществами в герметичном боксе в токе сухого аргона.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 3, *a* — *e* представлены ИК-спектры поглощения в области  $3200-400\text{ см}^{-1}$ . Как видно из рисунков,  $\beta$ - $TiCl_3$ , достаточно прозрачен во всей исследованной области спектра за исключением очень слабых полос  $430\text{ см}^{-1}$   $Ti^{4+}$  — Cl-валентных колебаний треххлористого титана и  $495\text{ см}^{-1}$   $Ti^{4+}$  — Cl-валентных колебаний непрореагировавших молекул  $TiCl_4$ , которые адсорбировались на поверхности  $\beta$ - $TiCl_3$ , в ходе реакции восстановления. Кроме того, в некоторых случаях на спектр  $\beta$ - $TiCl_3$  накладывается полоса  $1400\text{ см}^{-1}$  (рис. 3, *b*, *c*, кривая 4), природа которой неизвестна. Кроме спектра  $\beta$ - $TiCl_3$  на рис. 3, *a* — *e* представлены ИК-спектры чистых алюминийалкилов (кривая 1) и тех же соединений, адсорбированных на поверхности  $\beta$ - $TiCl_3$  (кривые 2 и 3). Спектры адсорбированных молекул алюминийалкилов заметно отличаются от спектров исходных соединений. В спектре адсорбированного ТЭА отсутствует полоса  $750\text{ см}^{-1}$ . Удаление путем длительной откачки избытка ТЭА, не прореагировавшего с поверхностью

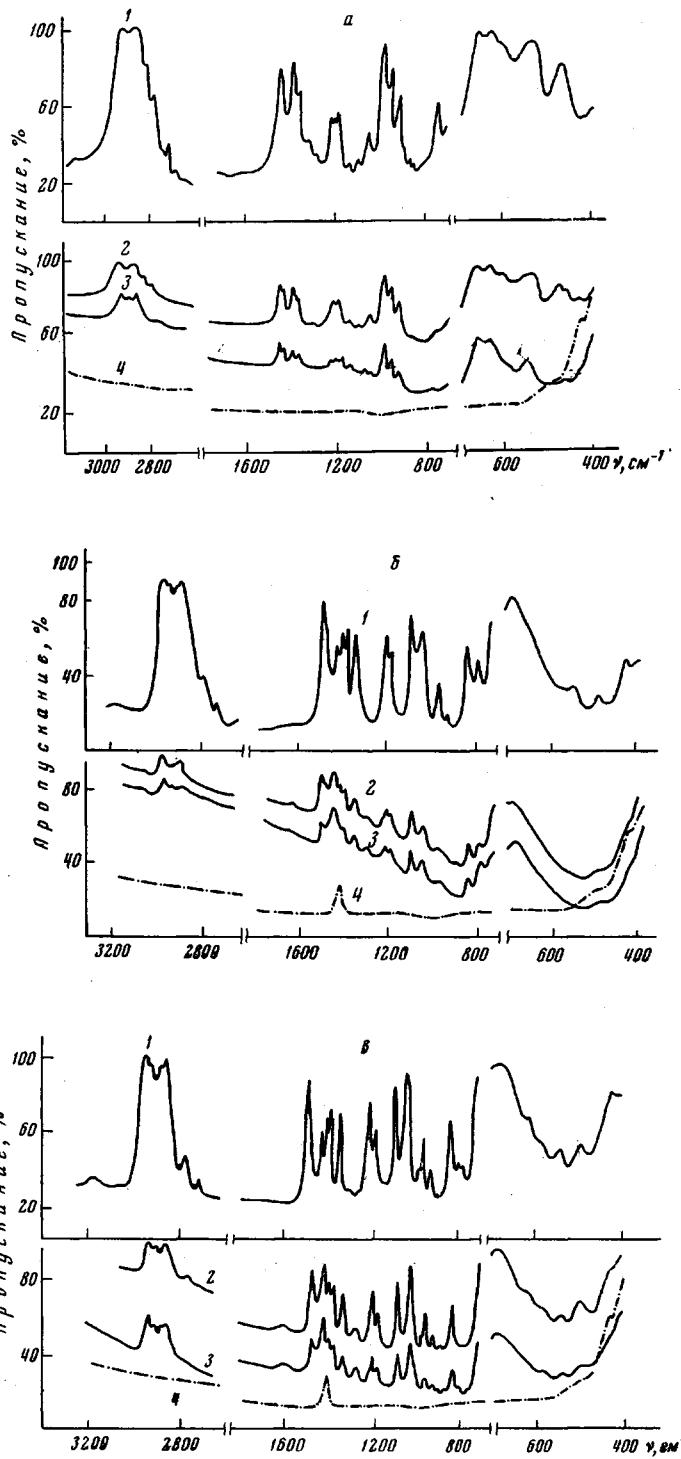


Рис. 3. ИК-спектры поглощения:

a: 1 — ТЭА; 2 — паров ТЭА, адсорбированных на  $\beta\text{-TiCl}_3$ ; 3 — то же после 5 час. откачки; 4 —  $\beta\text{-TiCl}_3$ ; б: 1 — ТИБА; 2 — паров ТИБА, адсорбированных на  $\beta\text{-TiCl}_3$ ; 3 — то же после 5 час. откачки; 4 —  $\beta\text{-TiCl}_3$ ; в: 1 — ДИБАХ; 2 — паров ДИБАХ, адсорбированных на  $\beta\text{-TiCl}_3$ ; 3 — то же после 5 час. откачки; 4 —  $\beta\text{-TiCl}_3$

Здесь и на рис. 4—6 по оси ординат поглощение, %

$\beta\text{-TiCl}_3$ , приводит к тому, что изменения проявляются более отчетливо: увеличивается интенсивность полосы  $1380 \text{ см}^{-1}$  по отношению к полосе  $1410 \text{ см}^{-1}$  и исчезает полоса  $1050 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3, а, кривая 3). Последующая продолжительная откачка не изменяет вида спектра. В спектре адсорбированного ТИБА (рис. 3, б, кривая 2) отмечается исчезновение следующих полос ( $\text{см}^{-1}$ ): 430, 550, 920. Интенсивность полос  $490$  и  $950 \text{ см}^{-1}$  сильно уменьшается. Перераспределение интенсивностей в области  $1400 \text{ см}^{-1}$  мы

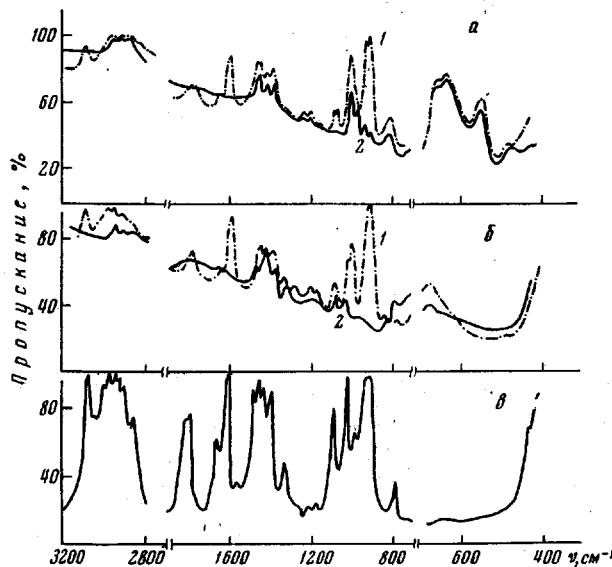


Рис. 4. ИК-спектры поглощения:

а: 1 — паров изопрена, адсорбированных при давлении  $40 \text{ мм}$  на  $\beta\text{-TiCl}_3 + \text{TЭА}$  + откачка; 2 — то же после откачки; б: 1 — паров изопрена, адсорбированных при том же давлении на  $\beta\text{-TiCl}_3 + \text{ТИБА}$  + откачка; 2 — то же после откачки; в: паров изопрена, давление  $100 \text{ мм}$

относим за счет эффекта наложения полосы  $1400 \text{ см}^{-1}$ , присутствовавшей в спектре  $\beta\text{-TiCl}_3$ . После откачки избытка ТИБА в спектре происходит уменьшение интенсивности всех полос, а также дополнительные изменения, связанные с перераспределением интенсивности полос  $770$  и  $1020 \text{ см}^{-1}$  по отношению к  $820$  и  $1070 \text{ см}^{-1}$  соответственно (кривые 2 и 3). Последующая откачка не вносит новых изменений. Адсорбция ДИБАХ (рис. 3, в, кривая 2) приводит, с одной стороны, к исчезновению полосы  $780 \text{ см}^{-1}$  (кривая 1), а с другой — к появлению новой полосы  $1600 \text{ см}^{-1}$  и увеличению интенсивности полосы  $1270 \text{ см}^{-1}$ . Изменения, происходящие в области  $1400 \text{ см}^{-1}$ , объясняются тем же эффектом, что и в предыдущем случае. Откачка непрореагированного ДИБАХ вызывает равномерное уменьшение интенсивности всех полос.

Наличие изменений в ИК-спектрах адсорбированных молекул алюминийалкилов по сравнению со спектрами исходных алюминийалкилов позволяет предположить, что при адсорбции происходит химическая реакция между алюминийалкилом и треххлористым титаном, в результате которой на поверхности  $\beta\text{-TiCl}_3$  образуется нелетучий поверхностный продукт [9]. С целью выявления каталитической активности полученного поверхностного соединения в реакции полимеризации была проведена адсорбция изопрена из газовой фазы на поверхности  $\beta\text{-TiCl}_3 +$  алюминийалкил. На рис. 4, а, б (кривая 1) представлен ИК-спектр изопрена, адсорбировавшегося в течение 12 час. на поверхности  $\beta\text{-TiCl}_3 + \text{TЭА}$  и  $\beta\text{-TiCl}_3 + \text{ТИБА}$ . Откачка в течение 5 мин. приводит к полному исчезновению полос адсорбата (кри-

вые 2). Отсутствие полимеризации изопрена на поверхности этих систем указывает на недостаточную концентрацию активных центров или их отсутствие на поверхности. Действительно, как показано в работе [10], поверхностный продукт, образующийся при взаимодействии алюминийалкила с  $\beta\text{-TiCl}_3$ , сам по себе не содержит активных центров, поскольку атомы Ti в нем полностью координированы. Активные центры находятся на боко-

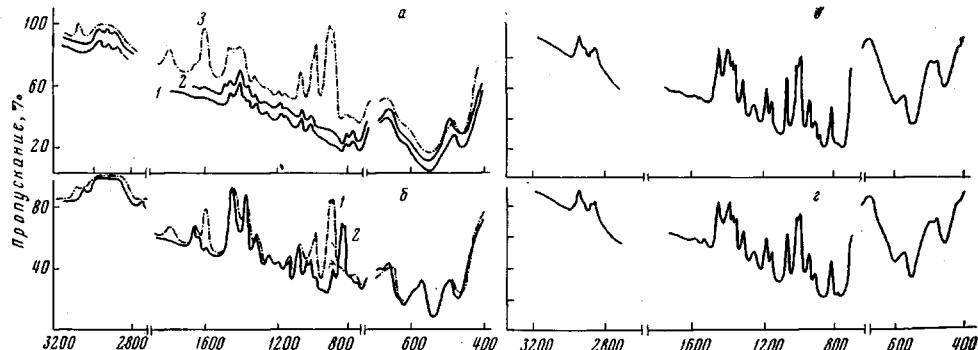
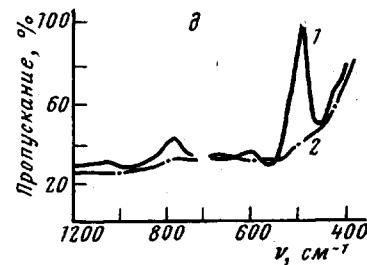


Рис. 5. ИК-спектры поглощения:

*a*: 1 — поверхностного соединения, полученного после адсорбции ТИБА на  $\beta\text{-TiCl}_3$ , последующей откачки и адсорбции затем паров  $\text{TiCl}_4$ ; 2 — то же после 5 час. откачки; 3 — паров изопрена, адсорбированных на полученным поверхностном соединении при давлении 40 мм.; *b*: 1 — паров изопрена, адсорбированных в течение 40 час. на поверхностном соединении; 2 — то же после 5 час. откачки; *c*: поверхностного соединения, полученного после адсорбции ДИБАХ на  $\beta\text{-TiCl}_3$ , последующей откачки и адсорбции паров  $\text{TiCl}_4$ , адсорбированных на  $\beta\text{-TiCl}_3$ ; 2: то же после 5 час. откачки; *d*: 1 — паров  $\text{TiCl}_4$ , адсорбированных на  $\beta\text{-TiCl}_3$ ; 2 — то же после откачки в течение 5 мин.



вых поверхностях и дефектах кристаллической решетки  $\beta\text{-TiCl}_3$ , что составляет лишь 5 % от всей поверхности.

Для катализитического активирования поверхностного соединения, образующегося при взаимодействии  $\beta\text{-TiCl}_3$  с алюминийалкилами, мы адсорбировали на него пары  $\text{TiCl}_4$ . Ожидалось, что добавление  $\text{TiCl}_4$  должно привести к образованию новых активных центров в результате взаимодействия  $\text{TiCl}_4$  с поверхностными продуктами. На рис. 5, *a* (кривая 1) приведен ИК-спектр  $\beta\text{-TiCl}_3 + \text{ТИБА}$  после адсорбции  $\text{TiCl}_4$ . На фоне спектра  $\beta\text{-TiCl}_3 + \text{ТИБА}$  отчетливо проявляется полоса  $495 \text{ cm}^{-1}$   $\text{Ti}^{+4} - \text{Cl}$ -валентных колебаний в молекуле  $\text{TiCl}_4$ . После удаления избытка  $\text{TiCl}_4$  путем продолжительной откачки видно, что эта полоса не исчезает, а оказывается смещенной относительно основной полосы на  $20 \text{ cm}^{-1}$  в коротковолновую область. Подобное явление указывает на то, что при адсорбции  $\text{TiCl}_4$  на  $\beta\text{-TiCl}_3 + \text{ТИБА}$  происходит взаимодействие  $\text{TiCl}_4$  с поверхностным продуктом более сильное по сравнению с обычной физической адсорбцией. Аналогичная картина наблюдается при адсорбции  $\text{TiCl}_4$  на поверхности  $\beta\text{-TiCl}_3 + \text{ДИБАХ}$  (рис. 5, *c*, *г*), но в этом случае смещение полосы  $495 \text{ cm}^{-1}$  слабое (примерно  $5 \text{ cm}^{-1}$ ). В отличие от рассмотренных случаев, адсорбция  $\text{TiCl}_4$  на чистом  $\beta\text{-TiCl}_3$  имеет характер физического взаимодействия, откачка в течение 5 мин. приводит к исчезновению полосы  $495 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 5, *д*, кривые 1 и 2). Таким образом, молекулы  $\text{TiCl}_4$ , адсорбируясь на поверхности  $\beta\text{-TiCl}_3 + \text{АОС}$ , образуют достаточно прочную связь с молекулами поверхностного продукта.

На модифицированную четыреххлористым титаном поверхность  $\beta\text{-TiCl}_3 + \text{ТИБА}$  адсорбировали пары изопрена (рис. 5, *a* (кривая 3)). Из ри-

сунка видно, что при этом не происходит каких-либо заметных изменений в спектре мономера. Однако дальнейшая адсорбция в течение 10 час. приводит к существенным изменениям. На рис. 5, б (кривая 1) видно появление полос 1640, 1450, 1380  $\text{cm}^{-1}$ . Последующая откачка в течение 5 час. убирает полосы непрореагированного мономера, а на поверхности системы  $\beta\text{-TiCl}_3 + \text{ТИБА} + \text{TiCl}_4$  остается соединение (рис. 5, б, кривая 2), спектр которого существенно отличается от спектра мономера изопрена. Область 3000  $\text{cm}^{-1}$  скрыта для исследования ввиду сильного поглощения. Дальнейшая продолжительная откачка не меняет вида спектра. Наиболее существенные различия относятся к изменениям, связанным с колебаниями  $\text{C}=\text{C}$  связей: имевшаяся в мономере изопрена полоса 1605  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленная

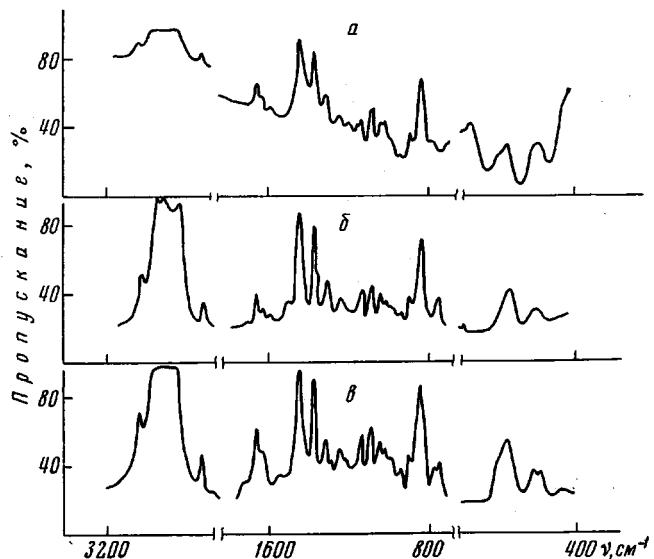


Рис. 6. ИК-спектры поглощения:  
а — полимера, синтезированного на системе  $\beta\text{-TiCl}_3 + \text{ТИБА} + \text{TiCl}_4$ ; б — полизопрена СКИ-3; в — натурального каучука

сопряженными группами  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  в полученном соединении отсутствует; также исчезает полоса 3090  $\text{cm}^{-1}$  валентных колебаний  $\text{C}-\text{H}$  в  $=\text{CH}_2$ -группах мономера. Вместе с тем появились новые полосы 1660 и 1640  $\text{cm}^{-1}$  внутренних и внешних несопряженных двойных связей  $\text{C}=\text{C}$  — соответственно. Все это свидетельствует о том, что при взаимодействии изопрена с  $\beta\text{-TiCl}_3 + \text{ТИБА} + \text{TiCl}_4$  происходит раскрытие двойных сопряженных  $\text{C}=\text{C}$ -связей мономера и образование внутренних и внешних  $\text{C}=\text{C}$ -связей полимера. Детальный анализ спектра синтезированного продукта и сравнения его со спектрами линейных полимеров изопрена (рис. 6, а — в) показал, что синтезированный на поверхности данного катализатора полизопрен имеет линейную структуру.

### Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии с привлечением адсорбционной методики исследовано взаимодействие изопрена с компонентами гетерогенных катализитических систем Циглера — Натта:  $\beta\text{-TiCl}_3 + \text{алюминийалкил}$  и  $\beta\text{-TiCl}_3 + \text{алюминийалкил} + \text{TiCl}_4$ .

2. Показано, что взаимодействие триэтилалюминия, триизобутилалюминия и дизобутилалюминийхлорида с поверхностью  $\beta\text{-TiCl}_3$  приводит к образованию «нелетучего» поверхностного продукта, который практически не содержит активных центров.

3. Адсорбция  $TiCl_4$  на поверхности  $\beta-TiCl_3 +$  алюминийалкил приводит к активированию системы. Модифицированная таким образом поверхность  $\beta-TiCl_3 +$  алюминийалкил инициирует полимеризацию изопрена с образованием линейного полизопрена.

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

Поступила в редакцию  
19 I 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hirota Kodso, J. Chem. Japan, Pure Chem. Soc., 83, 12, 1302, 1962.
2. M. P. Groeneweg, Z. phys. Chem., 18, 147, 1958.
3. A. P. Gray, Canad. J. Chem., 41, 1502, 1963.
4. H. M. Van Looy, L. A. M. Rodriguez, J. A. Gabant, J. Polymer Sci., 4, A-4, 1927, 1966.
5. A. Tkáč, Collect. czechoslov. Chem. Communic., 33, 2004, 1968.
6. К. В. Нельсон, И. В. Иконицкий, Ж. прикл. спектроскопии, 9, 688, 1968.
7. V. Gutmann, H. Nowotny, G. Ofner, Z. Anorg. Allgem. Chem., 278, 78, 1955.
8. Н. Н. Корнеев, А. Ф. Попов, Б. А. Кренцель, Комплексные металлоорганические катализаторы, изд-во «Химия», 1969.
9. L. A. M. Rodriguez, H. M. Van Looy, J. A. Gabant, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1917, 1966.
10. L. A. M. Rodriguez, H. M. Van Looy, J. Polymer Sci., 4, 1951, 1966.

---

AN IR.-SPECTROSCOPY INVESTIGATION OF THE INTERACTION  
BETWEEN ISOPRENE AND COMPONENTS OF THE ZIEGLER — NATTA  
HETEROGENEOUS CATALYTIC SYSTEM

K. V. Nel'son, I. V. Ikonitsky, V. A. Ruizikov

#### Summary

The interaction between isoprene vapour with  $\beta - TiCl_3 +$  aluminum alkylate and  $\beta - TiCl_3 +$  aluminum alkylate +  $TiCl_4$  was studied by I.R-spectroscopy and adsorption methods. It was established that the system  $\beta - TiCl_3 +$  aluminum alkylate is not active during the polymerization of isoprene. The addition of  $TiCl_4$  activates the system. The adsorption on isoprene of  $\beta - TiCl_3 +$  aluminum alkylate +  $TiCl_4$  brings about the formation of a linear polymer.