

УДК 541.64:546.78

**СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛООКТЕНА  
С РАСКРЫТИЕМ КОЛЬЦА ПОД ВЛИЯНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ  $WCl_6$**

*Денисова Т. Т., Сятковский А. И., Скуратова Т. Б.,  
Бабицкий Б. Д.*

Изучено влияние алюминийорганической компоненты и активатора на активность и стереоспецифичность катализаторов на основе  $WCl_6$  в процессе полимеризации циклооктена. Найдены оптимальные соотношения между компонентами катализатора, при которых достигается максимальная скорость полимеризации, и приведены данные по влиянию состава катализатора и условий проведения реакции на микроструктуру образующихся полиоктенамеров.

Ранее было установлено, что при полимеризации циклооктена с раскрытием кольца в зависимости от выбранного катализатора и условий полимеризации возможно получение полиоктенамеров, обогащенных как *цикло-*, так и *транс*-звеньями [1–3]. Интерпретация этих результатов, а также данных по полимеризации других циклоолефинов с раскрытием кольца в рамках подхода, традиционного для полимеризации на катализаторах типа Циглера – Натта, привела к установившемуся в литературе условному разделению каталитических систем полимеризации циклоолефинов на *цикло*- и *транс*-стереорегулирующие [1, 4–6].

В законченном виде эта точка зрения впервые была сформулирована в работе [4], где авторы выдвинули следующие предположения: *цикло*- и *транс*-полимерные звенья образуются на различных активных центрах; изменение условия приготовления каталитического комплекса позволяет получать активные центры, обладающие *цикло*- или *транс*-стереорегулирующей способностью в полимеризации циклоолефинов.

Эти предположения были подвергнуты критике в работе [7], где проведен анализ микроструктуры полиоктенамеров, полученных под влиянием катализатора  $WCl_6$  – тетраизобутилалюмоксан. Показано, что в этом случае наблюдаются следующие тенденции: полученные полимеры независимо от конверсии содержат как *цикло*-, так и *транс*-звенья; микроструктура полиоктенамера может значительно изменяться в ходе полимеризации в сторону увеличения содержания *транс*-звеньев.

Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что формирование микроструктуры происходит по схеме параллельно-последовательных реакций, где параллельная стадия состоит в образовании *цикло*- и *транс*-звеньев на одном и том же активном центре, а последовательная заключается в переходе полимерных *цикло*-звеньев в *транс*-звенья.

В настоящей работе изучено влияние алюминийорганической компоненты и активатора на активность и стереоспецифичность катализатора на основе  $WCl_6$  в процессе полимеризации циклооктена с раскрытием кольца.

Из литературы известно, что активность катализаторов на основе  $WCl_6$  и алюминийорганических соединений повышается в присутствии кислорода, воды, спиртов, перекисей и других органических соединений [3, 8–13].

В условиях щадительной очистки всех компонентов реакционной смеси полимеризация циклооктена в растворе толуола в присутствии каталитических систем  $WCl_6$  –  $(изо\text{-}C_4H_9)_3Al(I)$  и  $WCl_6$  –  $(изо\text{-}C_4H_9)_2\cdot AlCl(II)$  протекает до сравнительно малых конверсий (рис. 1). Для катализаторов на основе  $(изо\text{-}C_4H_9)_3Al$  максимальный выход наблюдается

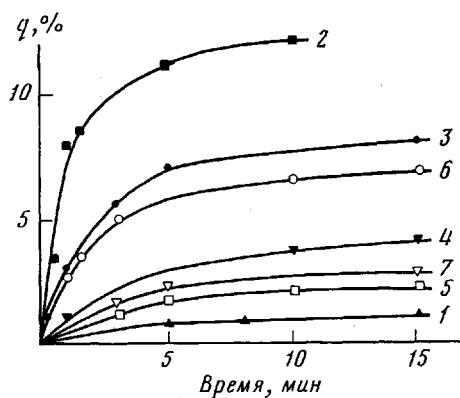


Рис. 1

Рис. 1. Влияние отношения  $\text{Al} : \text{W}$  на полимеризацию циклооктена в присутствии катализитических систем I и II ( $[\text{WCl}_6] = 2,7 \text{ моль/м}^3; 20^\circ$ ). 1–4 – катализатор I ( $\text{Al} : \text{W} = 0,25$  (1); 0,50 (2); 1,0 (3); 2,0 (4)); 5–7 – катализатор II ( $\text{Al} : \text{W} = 1,0$  (5); 2,0 (6); 3,0 (7))

Рис. 2. Влияние хлоранила (XA) на начальные скорости полимеризации циклооктена  $v_0$  в присутствии катализитических систем I и II, ( $[\text{WCl}_6] = 0,60 \text{ моль/м}^3; 20^\circ$ ). 1–3 – катализатор I ( $\text{Al} : \text{W} = 0,5$  (1); 1,0 (2); 2,0 (3)); 4–6 – катализатор II ( $\text{Al} : \text{W} = 4,0$  (4); 5,0 (5); 8,0 (6))

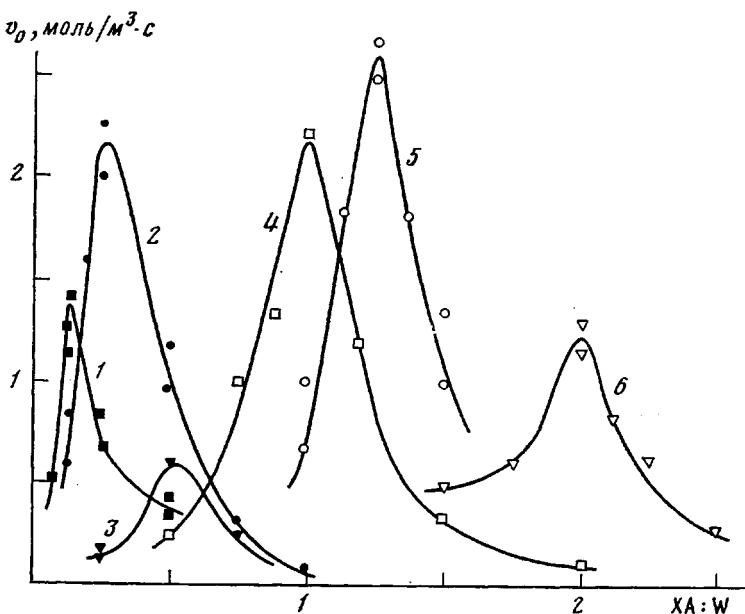


Рис. 2

при атомном отношении  $\text{Al} : \text{W} = 0,5$ , а для  $(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$  – при атомном отношении  $\text{Al} : \text{W} = 2,0$ .

Активность указанных катализитических систем может быть значительно повышена путем добавления в реакционную смесь бензохинона, хлоранила, бензол- и толуолсульфохлоридов [10, 11]. Наиболее подробно эффект активации был прослежен на примере хлоранила – тетрахлор-*n*-бензохинона.

На рис. 2 представлена зависимость начальной скорости полимеризации циклооктена от соотношения хлоранил :  $\text{W}$  для катализитических систем  $\text{WCl}_6 - (\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al} - \text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$  и  $\text{WCl}_6 - (\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl} - \text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$ . Из этих данных следует, что максимальная скорость полимеризации имеет место при строго определенных отношениях всех трех компонентов катализитической системы. В экспериментах с соотношением компонентов, близким к оптимальному, наблюдается количественный выход полиоктенамера.

В отличие от рассмотренных выше катализаторов, системы  $\text{WCl}_6 - [(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}]_2\text{O}$  (III),  $\text{WCl}_6 - [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}]_2\text{O}$  (IV) и  $\text{WCl}_6 - [(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)(\text{Cl})\text{Al}]_2\text{O}$  (V) полимеризуют циклооктен до глубоких конверсий и в отсутствие активаторов (рис. 3). Зависимость эффективности катализатора от соотношения его компонентов (здесь и далее используются атом-

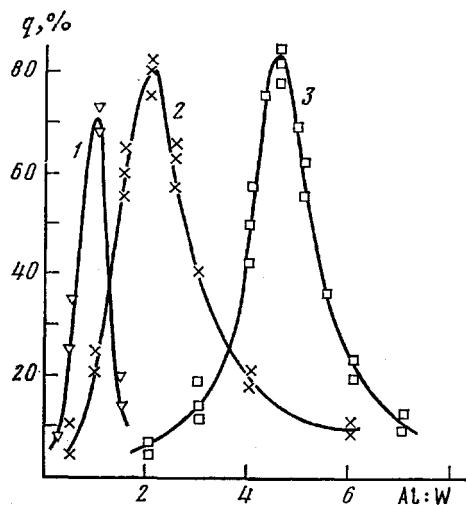


Рис. 3

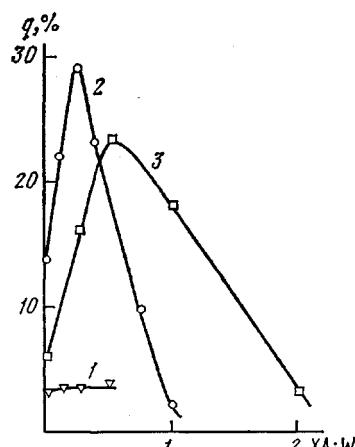


Рис. 4

Рис. 3. Влияние отношения Al : W на глубину превращения циклооктена при полимеризации в присутствии катализаторов  $\text{WCl}_6\text{--}[\text{R}_1\text{R}_2\text{Al}]_2\text{O}$  ( $[\text{WCl}_6]=1,4$  моль/м<sup>3</sup>; продолжительность полимеризации 1 ч; 20°). 1 —  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5$ , 2 —  $\text{R}_1=\text{R}_2=(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)$ ; 3 —  $\text{R}_1=(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)$ ,  $\text{R}_2=\text{Cl}$

Рис. 4. Влияние хлоранила на глубину превращения циклооктена при полимеризации в присутствии катализитической системы III ( $[\text{WCl}_6]=0,6$  моль/м<sup>3</sup>; продолжительность полимеризации 3 мин; 5°) Al : W = 1,0 (1), 2,0 (2), 4,0 (3)

ные отношения Al : W), как и в предыдущих случаях, носит экстремальный характер.

Все приведенные выше закономерности получены в условиях, при которых катализатор готовится из компонентов в присутствии мономера, причем алюминийорганическое соединение вводится непосредственно вслед за  $\text{WCl}_6$  и активатором. Нами установлено, что предварительное

**Влияние длительности предварительного взаимодействия между  $\text{WCl}_6$  и циклооктеном при 20° на активность катализатора  $\text{WCl}_6\text{--}[(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}]_2\text{O}$   
(Концентрация циклооктена  $1,37 \cdot 10^3$  моль/м<sup>3</sup>,  $[\text{WCl}_6]=0,6$  моль/м<sup>3</sup>)**

Al : W	Температура полимеризации, °C	Время «выдержки», мин	Время полимеризации, мин	Выход полимера, %	Доля цис-звеньев σ
1,0	20	0	1	15,2	0,72
		1	1	24,0	—
		5	1	28,8	—
		10	1	31,2	—
1,0 *	20	30	1	34,0	0,74
		1	1	8,4	—
1,0	5	10	1	29,0	0,73
		0	7	5,9	0,77
		1	7	8,5	0,78
		10	7	9,9	—
2,0	5	30	7	10,9	0,77
		0	10	14,3	—
		1	10	26,0	0,75
		5	10	27,7	0,75
		15	10	30,8	—
4,0	5	30	10	31,8	0,74
		0	30	5,3	0,78
		1	30	3,4	—
		10	30	2,6	—
		30	30	1,4	0,79

\* Концентрация циклооктена  $0,70 \cdot 10^3$  моль/м<sup>3</sup>.

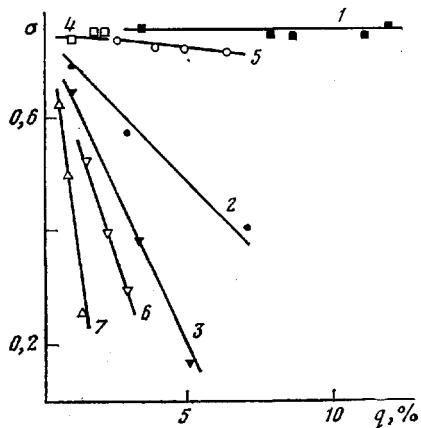


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость микроструктуры полиоктенамеров от глубины превращения циклооктена при полимеризации под влиянием катализитических систем I и II ( $[WCl_6] = 2,7$  моль/м<sup>3</sup>; 20°). 1–3 – катализатор I ( $Al : W = 0,5$  (1), 1,0 (2), 2,0 (3)); 4–7 – катализатор II ( $Al : W = 1,0$  (4), 2,0 (5), 3,0 (6), 4,0 (7))

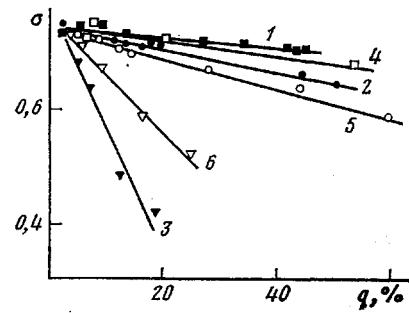


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость микроструктуры полиоктенамеров от глубины превращения циклооктена при полимеризации под влиянием катализитических систем I и II в присутствии хлоранила ( $[WCl_6] = 0,6$  моль/м<sup>3</sup>; 20°). 1–3 – катализатор I ( $Al : W : XA = 0,5 : 1 : 0,125$  (1), 1 : 1 : 0,25 (2), 2 : 1 : 0,5 (3)); 4–6 – катализатор II ( $Al : W : XA = 4 : 1 : 1$  (4), 5 : 1 : 1 (5), 8 : 1 : 1 (6))

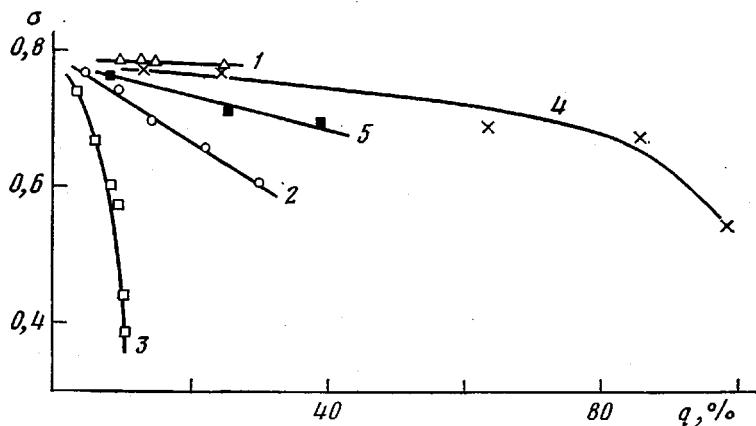


Рис. 7. Зависимость микроструктуры полиоктенамеров от глубины превращения циклооктена при полимеризации на катализитической системе III в присутствии хлоранила ( $[WCl_6] = 1,3$  моль/м<sup>3</sup>; 5°).  $Al : W : XA = 1,5 : 1 : 0$  (1), 2 : 1 : 0 (2), 4 : 1 : 0 (3), 2 : 1 : 0,25 (4), 4 : 1 : 0,5 (5). Опыт 4 проводили с «выдержкой» 15 мин

взаимодействие («выдержка»)  $WCl_6$  с циклооктеном в растворе толуола до подачи остальных компонентов оказывает промотирующее влияние на полимеризацию, сопоставимое с влиянием активатора. В таблице на примере катализитической системы  $WCl_6 - [(i-C_4H_9)_2Al]_2O$  представлены результаты изучения влияния длительности выдержки при 20° на активность катализатора. Из данных таблицы следует, что возрастание глубины превращения  $q$  с увеличением длительности выдержки имеет место только при отношении  $Al : W = 1,0$  и 2,0. При  $Al : W = 4,0$  увеличение длительности выдержки ингибирует полимеризацию.

Как и в случае систем I и II, эффективность системы III возрастает при добавлении хлоранила (рис. 4), и зависимость активности от соотношения хлоранил :  $W$  имеет четко выраженный максимум (при отношении  $Al : W = 1,0$  активация не наблюдается). Введение в реакционную смесь хлоранила при условии осуществления предварительного взаимодействия с циклооктеном позволяет при 5° за время 1 ч добиться количественного выхода полиоктенамера.

На рис. 5, 6 представлены экспериментальные зависимости микроструктура — конверсия для полимеризации циклооктена на катализитических системах I и II без активатора (рис. 5) и в присутствии хлоранила (рис. 6). Данные по влиянию добавок хлоранила и предварительной выдержки  $WCl_6$  и циклооктена на стереоселективность полимеризации последнего системой III приведены на рис. 7. Из рис. 5—7 следует, что при всех исследованных условиях на начальных стадиях полимеризации удалось зафиксировать образование полиоктенамеров с преимущественным содержанием *цис*-звеньев. Микроструктура полиоктенамеров меняется в ходе полимеризации в сторону увеличения *транс*-звеньев, причем особенно сильно такое изменение выражено при соотношениях  $Al : W$ , превышающих оптимальное для данной катализитической системы (рис. 2, 3). В ряде опытов изменение микроструктуры полимеров наблюдается уже при конверсиях порядка 3—5%, иногда даже в том случае, когда полимеризация прекратилась.

В работах [7, 14] авторами были рассмотрены некоторые доводы в пользу того, что при полимеризации циклоолефинов на катализитической системе  $WCl_6 - [(изо-C_4H_9)_2Al]_2O$  рост полимерной цепи происходит на одном типе активных центров, способных осуществлять как *цис*-, так и *транс*-раскрытие двойной связи в кольце. В этом случае величина  $\sigma_0$ , получаемая экстраполяцией зависимости доли *цис*-звеньев в полимере от конверсии ( $\sigma = \sigma(q)$ ) на нулевую конверсию  $\sigma_0 = \lim_{q \rightarrow 0} \sigma(q)$ , является сте-

реоселективностью элементарного акта раскрытия кольца данного циклоолефина на данном активном центре (вероятностью *цис*-раскрытия двойной связи кольца *цис*-циклоолефина). Это позволяет использовать величину  $\sigma_0$  как критерий идентичности структуры активных центров, ведущих полимеризацию, и исследовать, таким образом, стереоселективность различных катализаторов. Аналогичный прием используется для изучения стереоселективности метатезиса ациклических олефинов на различных катализаторах [15, 16].

Полученные в настоящей работе данные свидетельствуют о том, что величина  $\sigma_0$  не зависит от природы использованного алюминийорганического соединения, соотношения компонентов катализатора и присутствия активатора — хлоранила, а также от времени предварительного взаимодействия  $WCl_6$  с циклооктеном (во всех рассмотренных случаях величина  $\sigma_0$  при  $20^\circ$  составляла  $0,74 \pm 0,03$ ).

Таким образом, по крайней мере для полимеризации циклооктена, разделение катализитических систем на *цис*- и *транс*-стереорегулирующие лишено оснований: получение полиоктенамеров с высоким содержанием *цис*-звеньев оказывается возможным для всех изученных катализаторов, в том числе и для таких «типичных *транс*-стереорегулирующих», какими являются катализаторы  $WCl_6 - (изо-C_4H_9)_3Al$  и  $WCl_6 - (изо-C_4H_9)_2AlCl$ .

Для полимеризации использован циклооктен, содержащий 93% основного продукта (главная примесь — циклооктан). Для очистки циклооктен перегоняли над твердым едким кали и металлическим натрием в атмосфере аргона.

Толуол марки ч.д.а. обрабатывали концентрированной  $H_2SO_4$ , перегоняли над твердым едким кали и металлическим натрием. Толуол и циклооктен хранили в сосудах Шленка над натриевой проволокой в атмосфере аргона.  $WCl_6$  марки ч. использовали без специальной очистки.  $(изо-C_4H_9)_3Al$ ,  $(C_2H_5)_3Al$  и  $(изо-C_4H_9)_2AlCl$  перегоняли в вакууме и применяли в виде растворов в *n*-гептане.

Алюмоксаны  $[(изо-C_4H_9)_2Al]_2O$ ,  $[(изо-C_4H_9)(Cl)Al]_2O$  и  $[(C_2H_5)_2Al]_2O$  готовили путем добавления  $H_2O$  к толуольному раствору ( $0,1 \cdot 10^3$  моль/м<sup>3</sup>) соответствующего алюминийорганического соединения при  $0^\circ$  при мольном отношении  $H_2O : Al = 0,5$  [17].

Полимеризацию проводили в толуоле, в стеклянных колбах, снабженных мешалкой и устройством для введения всех компонентов в атмосфере аргона. Начальная концентрация циклооктена в опытах составляла  $1,37 \cdot 10^3$  моль/м<sup>3</sup>. Кинетику полимеризации исследовали гравиметрически после обрыва полимеризации в заданный момент времени этиловым спиртом. Микроструктуру полимеров определяли методом ИК-спектроскопии с помощью спектрофотометра «Specord-75-IR» фирмы «Карл Цейсс» (Иена) [18].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Natta G., Dall'Astra G., Bassi I. W., Carella G. Makromolek. Chem., 1966, B. 91, S. 87.
2. Dall'Astra G. Rubber Chem. and Technol., 1974, v. 47, № 3, p. 511.
3. Gianotti G., Capizzi A., Del Guidice L. Rubber Chem. and Technol., 1976, v. 49, № 1, p. 170.
4. Pampus G., Lehnert G. Makromolek. Chem., 1974, B. 175, № 9, S. 2605.
5. Шейнкер А. П., Яковлева М. К., Бессонова И. П., Ильчева З. Ф., Годовский Ю. К., Абкин А. Д. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, № 1, с. 160.
6. Ofstead E. A., Lawrence J. P., Senyek M. L., Calderon N. J. Molec. Catal., 1980, v. 8, № 2, p. 227.
7. Syatkowsky A. I., Denisova T. T., Ikonitsky I. V., Babitsky B. D. J. Polymer Sci.. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 12, p. 3939.
8. Haas F., Nützel K., Pampus G., Theisen D. Rubber Chem. and Technol., 1970, v. 43, № 5, p. 1116.
9. Dall'Astra G. Makromolek. Chem., 1972, B. 154, S. 1.
10. Бабицкий Б. Д., Денисова Т. Т., Кормер В. А., Лапук И. М., Лобач М. И., Симанова Н. П., Чепурная Т. Я., Юфа Т. Л. А. с. 505658 (СССР).—Опубл. в Изобр. промышл. обр., тов. знаки, 1976, № 9, с. 68.
11. Кормер В. А., Бабицкий Б. Д., Денисова Т. Т., Лапук И. М., Лобач М. И., Симанова Н. П., Чепурная Т. Я., Юфа Т. Л. А. с. 515761 (СССР).—Опубл. в Изобр. промышл. обр., тов. знаки, 1976, № 20, с. 68.
12. Ходжемиров В. А., Евдокимова В. А., Чередниченко В. М. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 1, с. 66.
13. Пакура Н. И., Гантмахер А. Р., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, № 2, с. 369.
14. Сятковский А. И., Денисова Т. Т., Гаврилова Л. В., Бабицкий Б. Д. Каучук и резина, 1981, № 1, с. 6.
15. Basset J. M., Bilhou J. L., Mutin R., Theolier A. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, № 25, p. 7376.
16. Bilhou J. L., Basset J. M., Mutin R., Graydon W. F. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, № 12, p. 4083.
17. Сахаровская Г. Б., Корнеев Н. Н., Попов А. Ф., Киссин Ю. В., Межиковский С. М., Кристалльный Э. В. Ж. общ. химии, 1969, т. 39, вып. 4, с. 788.
18. Иконицкий И. В., Бузина Н. А., Бабицкий Б. Д., Кормер В. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 10, с. 2360.

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

Поступила в редакцию  
10.VIII.1981

## STEREOSELECTIVITY OF POLYMERIZATION OF CYCLOOCTENE UNDER THE ACTION OF COMPLEX CATALYSTS ON THE BASIS OF $WCl_6$

Denisova T. T., Syatkovskii A. I., Skuratova T. B.,  
Babitskii B. D.

### Summary

The effect of organoaluminium component and activator on activity and stereoselectivity of catalysts on the basis of  $WCl_6$  in the process of polymerization of cyclooctene has been studied. The optimal ratios of catalyst component were found permitting to attain the maximal rate of polymerization. The data about the influence of the composition of the catalyst and conditions of the reaction on the microstructure of formed polyoctenamers are given.