

РАДИАЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ЦИКЛООЛЕФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ
ВОЛЬФРАМА И ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ

Радзинский С. А., Яковлева М. К., Шейнкер А. П.,

Абкин А. Д.

Известно [1], что при взаимодействии окислов вольфрама и молибдена с льюисовской кислотой, например AlCl_3 , BF_3 , TiCl_4 и т. п., в галогено-содержащем растворителе образуется катализатор, который в сочетании с алюминийорганическим соединением может быть использован для полимеризации циклоолефинов с раскрытием кольца, причем активность этой системы выше по сравнению с традиционной каталитической системой галогенид вольфрама – алюминийорганическое соединение. Нами установлено, что при полимеризации циклоолефинов под действием УФ- или γ -излучения в присутствии одного лишь шестихлористого вольфрама добавление окиси вольфрама, титана и некоторых других окислов металлов также приводит к образованию более активной каталитической системы.

Данная работа посвящена выяснению механизма действия окисных добавок при радиационно-катализитической полимеризации циклоолефинов.

Исходные вещества очищали согласно работам [2, 3]. Использовали окислы металлов квалификации ос.ч. и ч.д., которые прогревали в реакционных сосудах в вакууме при 150–350°. Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах или в кварцевых кюветах по методике [3]. Реакционные ампулы облучали γ -лучами ^{60}Co или светом ртутно-кварцевой лампы ДРШ-500.

При приготовлении реакционных смесей было замечено, что раствор шестихлористого вольфрама в циклопентене (ЦП) и 1,5-цис-цис-циклооктадиене (ЦОД) в присутствии окиси вольфрама, титана, алюминия, цинка, магния и серебра окрашивается в малиновый цвет, причем в случае окиси цинка, магния и серебра окрашивание быстро исчезает и раствор обесцвечивается. С целью выяснения причин этого явления с помощью УФ-спектроскопии изучена реакция взаимодействия шестихлористого вольфрама с окисными добавками. На рис. 1 (кривая 1) представлен спектр WCl_6 в циклогексане (ЦГ) в присутствии окиси вольфрама непосредственно после введения окиси металла в раствор WCl_6 . Как видно из рисунка, спектр раствора соответствует спектру WCl_6 (полосы поглощения в области 255 нм (средней интенсивности) и 325 нм (очень интенсивная), плечо при 370 нм и перегиб в области 450 нм) [4]. При выдерживании раствора полосы поглощения, характерные для WCl_6 , исчезают и появляются новые при 475, 370 и 228 нм (кривая 2). Аналогичная картина наблюдается при замене окиси вольфрама на окись титана (кривая 3), окись цинка (кривая 5) или окись алюминия. В соответствии с лит. данными [5] появление полос 475, 370 и 228 нм в спектре раствора обусловлено, очевидно, взаимодействием WCl_6 и окисла металла с образованием хлорокиси вольфрама WOCl_4 . Такая реакция, как нами установлено, наблюдается даже в случае реагентов, находящихся в твердом состоянии, при относительно невысокой температуре (80–90°). Полученная в этих условиях хлорокись вольфрама с помощью возгонки в вакууме была выделена в чистом виде и использована в дальнейшем в качестве катализатора для полимеризации. Спектр выделенной хлорокиси вольфрама (рис. 1, кривая 4) полностью соответствует лит. данным [5] и совпадает со спектрами 2, 3, 5 рис. 1, что указывает на возможность образо-

вания хлороокиси вольфрама при взаимодействии WCl_6 с окислом металла в растворе уже при комнатной температуре.

Время исчертания WCl_6 в растворе зависит от природы используемого

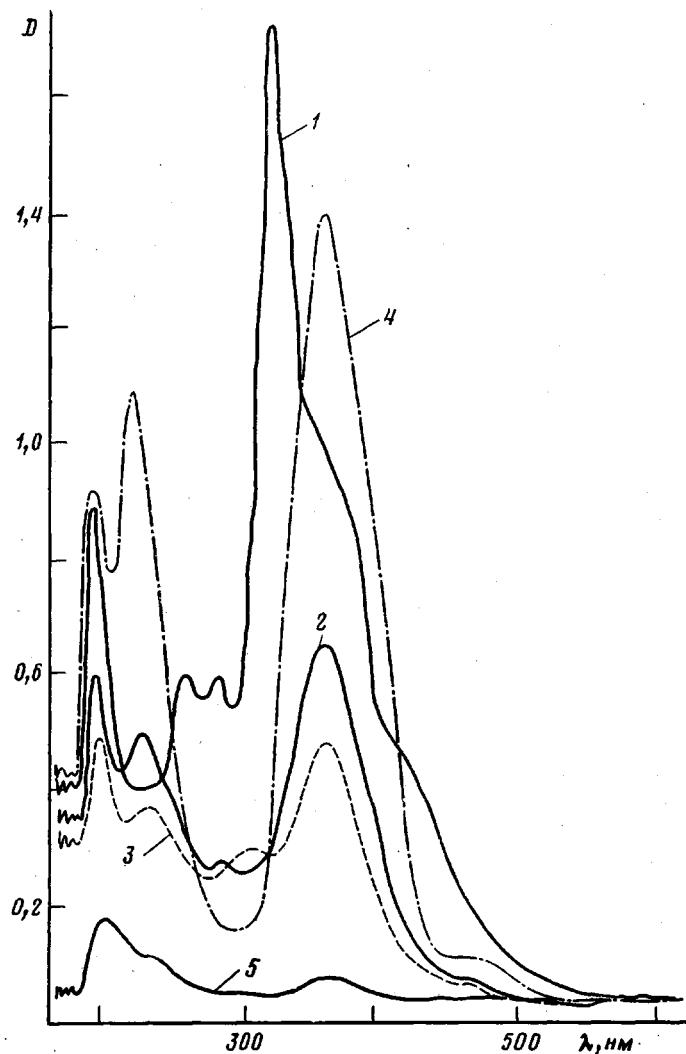


Рис. 1. УФ-спектры WCl_6 в ЦГ в присутствии окиси вольфрама (1, 2), титана (3) и цинка (5). 4 — спектр WOCl_4 в ЦГ. Мольное отношение $\text{MeO} : \text{WCl}_6 = 200$ (2) и 10 (3, 5). Время взаимодействия MeO и WCl_6 24 ч (2, 3) и 10 мин (5)

окисла. Так, при мольном соотношении $\text{MeO} : \text{WCl}_6$ в пределах 10–200 (MeO — окисел металла) в случае окиси цинка исчезновение WCl_6 в растворе происходит очень быстро (в течение 1–2 мин (рис. 1, кривая 5)), тогда как в случае окислов алюминия, вольфрама и титана, WCl_6 в растворе (судя по спектрам) остается достаточно долго.

Образующаяся при выдерживании раствора WCl_6 в циклогексане в присутствии окисла металла хлороокись вольфрама WOCl_4 может в некоторых случаях претерпевать дальнейшие превращения, на что указывает уменьшение интенсивности полос, относящихся к хлороокиси вольфрама (рис. 1, кривая 5). Известно, что WOCl_4 при взаимодействии с кислородом в определенных условиях наряду с другими соединениями образует

нерасторимое в органических растворителях соединение WO_2Cl_2 [6]. В нашем случае источником кислорода может служить окисел металла. При этом очевидно, что чем меньше разница ΔQ между теплотой образования окисла и теплотой образования соответствующего хлорида металла, тем быстрее должно идти превращение WCl_6 в WOCl_4 и далее в нерастворимое соединение. По величине разности ΔQ (кДж/г·экв) исследованные окислы располагаются в следующий ряд: Ag_2O ($-97,5 < \text{ZnO}$ (-34) $< \text{MgO}$ ($-20,2$) $< \text{WO}_3$ ($26,6$) $< \text{TiO}_2$ ($35,4$) $< \text{Al}_2\text{O}_3$ (47). Таким образом, наиболее вероятно образование WO_2Cl_2 в случае окиси серебра и окиси цинка. Действительно, при добавлении ZnO к раствору WOCl_4 в циклогексане превращение WOCl_4 и образование нерастворимого осадка происходят практически в течение нескольких минут, а в случае Ag_2O — мгновенно. Об этом свидетельствует исчезновение в УФ-спектре раствора полос поглощения, характерных для WOCl_4 (рис. 2, кривая 1). Взаимодействие хлорокиси вольфрама с окислами титана (рис. 2, кривая 2), вольфрама (рис. 2, кривая 3) и алюминия происходит значительно медленнее, чем с окисью цинка или серебра. Концентрация хлорокиси вольфрама в растворе остается при этом практически постоянной в течение длительного времени. Такое различие связано, по-видимому, с тем, что в этой реакции в случае окислов титана, вольфрама и алюминия принимают участие главным образом атомы кислорода на дефектах кристалла, в то время как в случае окислов цинка и серебра в реакции взаимодействия с WOCl_4 могут участвовать любые атомы кислорода этих окислов.

При введении окисла металла в раствор WCl_6 в мономере также наблюдается образование WOCl_4 . Как видно из рис. 3, спектр раствора WCl_6

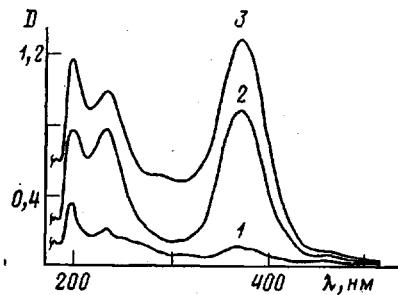


Рис. 2. УФ-спектры WOCl_4 в ЦГ в присутствии окиси цинка (1), титана (2) и вольфрама (3). Мольное отношение $\text{MeO} : \text{WOCl}_4 = 10$, время взаимодействия 10 мин

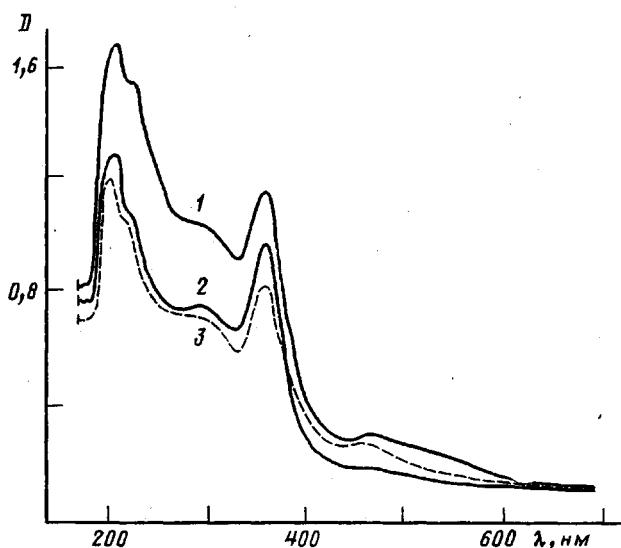


Рис. 3. УФ-спектры WCl_6 в ЦП в присутствии WO_3 (1) и TiO_2 (2). 3 — спектр WOCl_4 в ЦП через 10 мин после приготовления раствора. Мольное отношение $\text{MeO} : \text{WCl}_6 = 10$. Время взаимодействия MeO , WCl_6 и ЦП 10 мин

в циклопентене в присутствии окислов вольфрама (кривая 1) и титана (кривая 2) совпадает со спектром раствора WOCl_4 в циклопентене (кривая 3). Аналогичные результаты были получены при замене циклопентена на циклооктадиен. Полимеризацию циклоолефинов в присутствии WCl_6 и окислов металла проводили при соотношении $\text{MeO} : \text{WCl}_6 = 100$. В этом

случае превращение WCl_6 в WOCl_4 происходит в течение 10 мин.

Полученные данные позволяют считать, что образующаяся при введении окисла металла в раствор WCl_6 в мономере хлорокись вольфрама WOCl_4 является ответственной за наблюдаемое повышение выхода полимера при радиационно-катализитической полимеризации циклоолефинов в присутствии окислов металлов. В пользу этого предположения свидетельствуют данные рис. 4. Из этого рисунка видно, что полимеризация циклооктадиена под действием γ -лучей в присутствии WCl_6 протекает с запределиванием выхода полимера на ранней стадии (кривая 1). Однако при введении окиси титана или вольфрама скорость полимеризации и выход полимера повышаются (кривые 2). Скорость полимеризации ЦОД и выход образующего

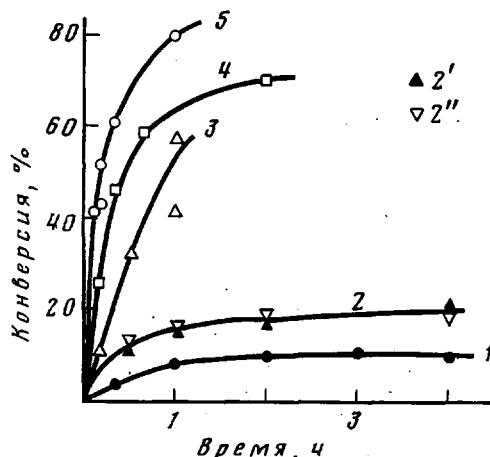


Рис. 4. Кинетика полимеризации ЦОД (1-3, 5) и ЦП (4) в присутствии WCl_6 (1-3) и WOCl_4 (4, 5) под действием γ -лучей (1, 2) и УФ-излучения (3-5); 2', 2'' — полимеризация в присутствии окиси титана и вольфрама соответственно. Мольное отношение $\text{MeO} : \text{WCl}_6 = 100$, [мономер] : [W] = 1000. Температура 20° (1-3, 5) и 0° (4). Мощность дозы 1,5 Мрад/ч

полимера под действием УФ-излучения существенно выше, чем под действием γ -лучей. При этом также показано, что каталитическая активность WOCl_4 выше, чем WCl_6 (кривые 3, 5). Аналогичные эффекты наблюдаются и в случае полимеризации циклопентена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 3846392 (США).
2. Яковлева М. К., Шейнкер А. П., Котин Е. Е., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 8, с. 604.
3. Радаинский С. А., Шейнкер А. П., Евдокимова Т. Ю., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 10, с. 736.
4. Takuma T., Kawakubo S. J. Chem. Soc. Japan. Chem. and Industr. Chem., 1972, p. 865.
5. Харламова Е. Н., Гвоздева Е. А., Гурьянова Е. Н., Чередниченко В. М. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, № 8, с. 2125.
6. Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я. Молибден и вольфрам. М.: Наука, 1968.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
12.VIII.1982