

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ГЕЛЬ-ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

*Буданцева Т. В., Литвинов И. А., Сметаник В. И.,
Кабанов В. А.*

Надмолекулярная структура гель-иммобилизованных катализитических систем, носителей для них, механических смесей исходных компонентов изучены методом электронной микроскопии. Носители для гель-иммобилизованных катализитических систем представляют собой привитые сополимеры этилен-пропиленового каучука и поливинилпиродина. Привитой компонент диспергирован в матрице синтетического каучука. Размер включений составляет 1000–4000 Å. Применение методик травления образцов в высокочастотной плазме активированного кислорода и оттенения парами тяжелых металлов позволило выявить тонкую структуру привитой фазы. Размер структурных элементов привитого компонента составляет 50–200 Å. Комплексообразующий металл сорбируется во включениях привитой фазы. Данные, полученные в работе, позволяют объяснить преимущества новых катализитических систем перед классическими гомогенными катализитическими системами.

Недавно [1, 2] предложен новый тип катализитических систем для димеризации и полимеризации олефинов, отличающихся исключительно высокой стабильностью действия и обладающих рядом технологических преимуществ перед классическими гомогенными и гетерогенными катализитическими системами [3]. Разработанные металлокомплексные катализитические системы находятся в реакционной среде в виде набухших частиц полимерного геля, содержащего иммобилизованные в его объеме металлокомплексные активные центры. Поэтому они получили название гель-иммобилизованных катализитических систем. Реакция протекает во всем объеме набухших частиц катализатора, а не только на поверхности, так как они проницаемы для реагентов и растворимых продуктов реакции. Полимер-носитель для таких катализитических систем представляет собой привитой сополимер, в котором в качестве основы используется неполярный эластомер, химически связанный с цепями полярных полимеров, служащих макромолекулярными лигандами для фиксации переходных металлов и формирования активных центров.

Структура и морфология катализитической системы в целом, определяющие совокупность специфических свойств гель-иммобилизованных катализаторов, закладывается практически уже на стадии синтеза полимерного носителя.

В настоящей работе методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии изучена надмолекулярная структура носителей гель-иммобилизованных катализитических систем, представляющих собой привитые сополимеры этилен-пропиленового каучука (СКЭПТ) и поли-4-винилпиродина (ПВП). Изучены также продукты взаимодействия носителей с соединениями двухвалентного никеля, которые моделируют катализитическую систему, используемые для димеризации этилена и пропилена [4].

Синтез носителей осуществляли прививкой полимерного лиганда ПВП к полимеру-основе СКЭПТ по радикальному механизму [2]. СКЭПТ представляет собой тройной сополимер этилена (70%), пропилена (28%) и этилidenборнена (2%). Прививку проводили в 5–10%-ном растворе СКЭПТ в гептане, содержащем рассчитанное количество 4-винилпиродина (5–40 вес.%) по отношению к СКЭПТ. Для сравнения были получены и изучены механические смеси эластомера и ПВП

с тем же соотношением компонентов, что и в привитых сополимерах. Механические смеси получали смешением растворов гомополимеров.

Объектами для электронно-микроскопического наблюдения морфологии носителей гель-иммобилизованных катализитических систем служили тонкие пленки образцов, которые получали растеканием на поверхности воды капли 0,25%-ного раствора сополимера в смеси растворителей толуол – гептап (1 : 1) [5]. Для придания стабильности пленки подвергали спшиванию. Сшивание проводили двумя способами. В первом случае к раствору сополимера добавляли 1%-ный раствор перекиси бензоила в толуоле, после чего пленки, полученные растеканием капли на поверхности воды, переносили на электронно-микроскопические сетки, сушили в вакууме и выдерживали при 120–140° в течение 10–15 мин. Во втором случае последовательным нанесением соответствующих растворов получали систему типа «слоенный пирог», в которой две тонкие пленки сополимера были разделены прослойкой перекиси бензоила. Сшивание проводили в тех же условиях, что и в первом

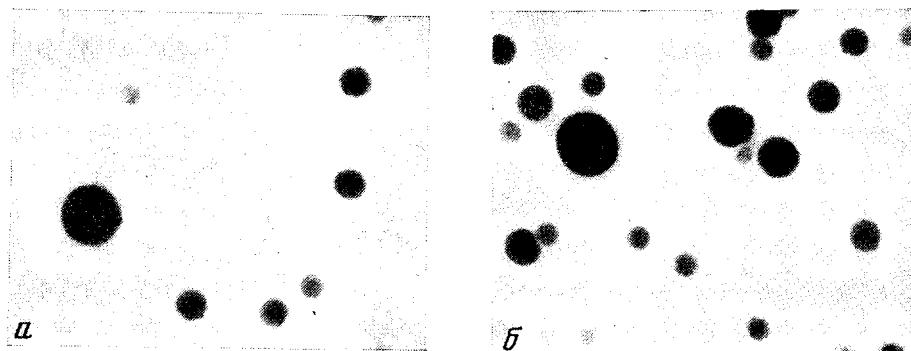


Рис. 1. Глобулярная структура тонких пленок полимерных композитов СКЭПТ · ПВП, содержащих 10 (а) и 40 вес.% ПВП (б). $\times 18\,000$

случае. Для введения в носитель никеля готовые пленки в набухшем состоянии обрабатывали раствором ацетилацетоната никеля и выдерживали от нескольких минут до 10 ч [2]. Иногда соль никеля в растворе в толуоле заранее смешивали с раствором сополимера, и из смеси растворов получали тонкие пленки, которые затем спивали одним из описанных выше способов. Для удаления избытка ацетилацетоната никеля пленки тщательно промывали смесью растворителей толуол – метапол (3 : 1).

Для детального изучения морфологии носителей и модельных гель-иммобилизованных катализитических систем использовали методы травления в плазме высокочастотного кислородного разряда [6] и оттенения проправленных поверхностей пленок платиной и палладием. Для нетравленных образцов применили метод контрастирования в парах OsO_4 .

Тонкие пленки для травления получали по методике [5], а также растеканием капли 0,25%-ного раствора сополимера по поверхности слюды с напесенной подложкой из углерода или углерода и монооксики кремния. Применение подложки из монооксики кремния, стойкой к травлению в высокочастотной плазме кислорода, позволило получить более тонкие и однородные по толщине пленки. Травление образцов проводили на модернизированной установке ПТК (время травления 15–40 мин). Для напыления подложек из углерода и монооксики кремния, а также оттения поверхностей проправленных пленок использовали установку ВУП-4.

Полученные образцы просматривали в электронном микроскопе ЭМБ-100Л при прямом электронно-оптическом увеличении $(5–100)\cdot 10^3$ раз в режиме высокого контраста.

Электронно-микроскопическое изучение морфологии исходных компонентов носителей гель-иммобилизованной катализитической системы, т. е. неполярного эластомера СКЭПТ и полярного макромолекулярного лиганда ПВП, показало, что они образуют бесструктурные пленки. Размеры наблюдаемых неоднородностей примерно одинаковы и составляют $\sim 20–30 \text{ \AA}$.

Иная картина наблюдается для привитых систем. На рис. 1 в качестве примера представлена электронная микрофотография носителей, содержащих вес. 40% ПВП. На светлом фоне четко видны темные глобулярные включения размером 1000–4000 \AA . Границы выделившихся глобулярных образований размыты. По всей видимости, уже на стадии синтеза полимерного композита происходит микросегрегация цепей полярного привитого сополимера в среде неполярного эластомера вследствие их термодинамической несовместимости, приводящей к выделению привитой фазы в виде

округлых частиц и их агрегатов. Для блок- и привитых сополимеров характерно наблюдаемое фазовое разделение с образованием тонкой дисперсии одного компонента в среде другого [7]. Об этом в нашем случае свидетельствует сильная опалесценция растворов привитых сополимеров.

Электронно-микроскопические картины объектов с различным содержанием привитого ПВП качественно не отличаются. С увеличением содержания ПВП от 10 до 40 вес.% несколько повышается склонность глобулярных частиц ПВП к агрегации. Однако размеры их практически не зависят от содержания привитого ПВП. Включения достаточно равномерно

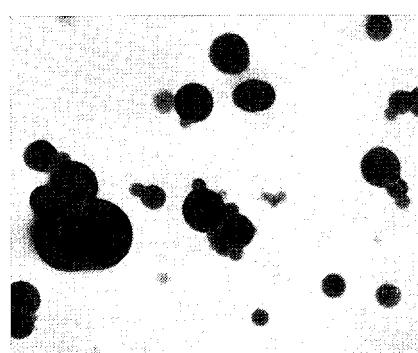


Рис. 2

Рис. 2. Микрофотография пленки, полученной смешением растворов СКЭПТ и ПВП. $\times 9000$

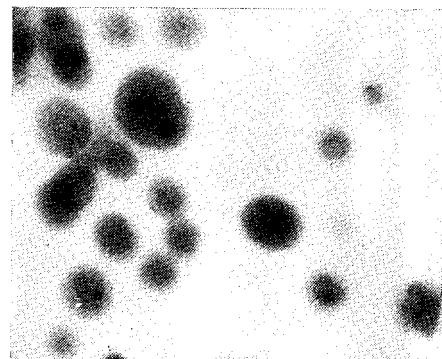


Рис. 3

Рис. 3. Электронно-микроскопическая фотография образца модельной гель-иммобилизованной каталитической системы СКЭПТ – ПВП-40 – Ni. $\times 30\,000$

распределены по всему объему полимера-носителя. Последнее подтверждается также результатами наблюдений тонких пленок привитых сополимеров методом растровой электронной микроскопии [8]. При обработке сплошных пленок привитых композитов смесью растворителей толуол — метанол (3 : 1) вымывания включений не происходит. Это свидетельствует о том, что частицы привитого сополимера химически связаны с макромолекулярными цепями полимера-матрицы. Химические связи между разнородными цепями препятствуют макроскопическому расслаиванию гель-иммобилизованных каталитических систем.

Изучение структурно-морфологических характеристик механических смесей того же состава, что и привитые системы, показало, что при содержании ПВП по отношению к СКЭПТ 10 и 40 вес.% первый образует дисперсную фазу, а последний служит дисперсионной средой. Частицы гомополимера ПВП, диспергированные в СКЭПТ, имеют, как правило, глобулярную форму. Размер их варьируется от 1000 до 5000 Å, но имеются и более крупные включения, а также их агрегаты (рис. 2). Для механической смеси характерна большая склонность глобулярных образований к коалесценции, чем в привитых системах, даже при малом содержании полярного полимера. Промывание пленок метанолом приводит к частичному удалению ПВП из наблюдавшихся включений. Во всех случаях для механических смесей характерна четкая граница раздела между включениями дисперсной фазы и дисперсионной средой.

При введении комплексообразующего металла в пленки полимерного носителя гель-иммобилизованной каталитической системы повышается контрастность частиц привитой фазы. Одновременно границы их становятся более четкими (рис. 3). Очевидно, что металл сорбируется во включениях полимерного лиганда [9]. Аналогичная картина наблюдается при контрастировании образцов парами четырехокиси осмия [10, 11].

Электронно-микроскопическое наблюдение морфологии образцов тонких пленок с применением методики контрастирования их в парах OsO₄ не позволило нам выявить тонкую структуру включений привитой фазы

полимерного лиганда, в связи с этим для более детального изучения носителей и модельных гель-иммобилизованных каталитических систем был использован метод травления тонких пленок в высокочастотной плазме активированного кислорода с последующим оттенением претравленных поверхностей парами тяжелых металлов [6, 12].

Под действием высокочастотного кислородного разряда на поверхности образца формируется специфический микрорельеф, характер которого зависит от особенностей химического состава и структуры полимеров. Законоомерности формирования микрорельефа при травлении определяются

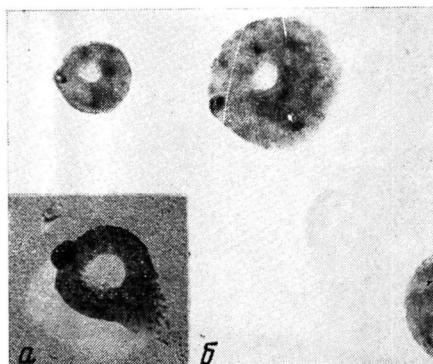


Рис. 4

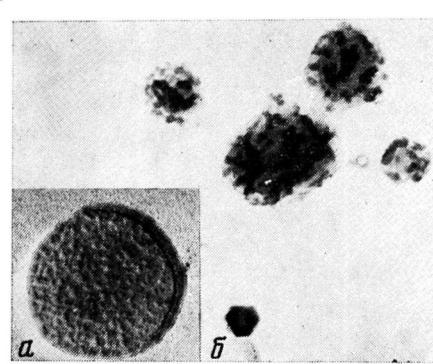


Рис. 5

Рис. 4. Микрофотография пленок привитого сополимера СКЭПТ – ПВП-40: *a* – оттененный образец ($\times 100\ 000$); *b* – не оттенено сплавом PtPb ($\times 44\ 000$). Травление в высокочастотной плазме кислорода. Подложка двойная ($\text{SiO}_2 + \text{C}$)

Рис. 5. Микрофотография пленок привитого сополимера СКЭПТ – ПВП-40 после травления в высокочастотной плазме: *a* – пленка получена на воде и претравлена; *b* – пленка получена на двойной подложке после травления. $\times 75\ 000$

различиями в скоростях травления компонентов, составляющих полимерное тело. Выступы на претравленной поверхности соответствуют распределению компонентов, которые травятся с меньшей скоростью, впадины – с большей. Травление образцов в мягком режиме не изменяет исходную морфологию образца, а выявляет его тонкую структуру [12].

Для сравнения были определены скорости травления СКЭПТ и ПВП, т. е. исходных компонентов гель-иммобилизованной каталитической системы, а также привитой композиции СКЭПТ – ПВП, содержащей 40 вес. % ПВП (СКЭПТ – ПВП-40). Как и предполагали, наибольшей скоростью травления характеризуется СКЭПТ ($0,031 \text{ мг}/(\text{мин} \cdot \text{см}^2)$), наименьшей – ПВП ($0,006 \text{ мг}/(\text{мин} \cdot \text{см}^2)$), привитые сополимеры занимают промежуточное положение ($0,014 \text{ мг}/(\text{мин} \cdot \text{см}^2)$)¹.

Демаскирование тонкой структуры глобулярных включений стало возможным благодаря различию в скоростях травления полимера-основы и привитого полимерного лиганда. При травлении в высокочастотной плазме активированного кислорода во включениях привитого сополимера выявляются неоднородности типа зерен размером в сотые доли микрометра (рис. 4, 5). Оттенение претравленных образцов тяжелым металлом особенно хорошо подчеркивает эти структурные элементы. На представленных микрофотографиях отчетливо видны глобулярные включения привитого компонента, статистически распределенные в непрерывной фазе неполярного эластомера. Неоднородности, имеющие форму зерен и вкрашенные в глобулы, образованы сегрегированными макромолекулами ПВП. Размер их составляет $50–200 \text{ \AA}$. Расстояние, на которое эти зерна отстоят друг от друга, соизмеримо с их размерами. Пространство между ними, по-видимому, заполнено макромолекулами неполярного эластомера, химически связанными с привитыми цепями полимерного лиганда. В процессе травления

¹ Авторы выражают благодарность А. Е. Чалых за определение скорости травления полимеров.

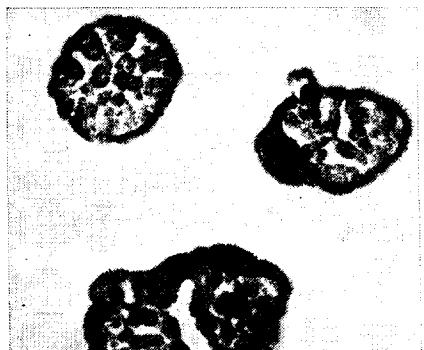


Рис. 6

Рис. 6. Микрофотография пленки привитого сополимера после введения комплексообразующего металла Ni(II). Травление в высокочастотной плазме активированного кислорода, круговое оттенение. $\times 75\,000$

Рис. 7. Морфология поверхностей глобулярных включений привитой фазы модельных гель-иммобилизованных систем: *а* — СКЭПТ — ПВП-40 — Ni ($\times 40\,000$); *б* — СКЭПТ — ПВП-40 — Ni ($\times 60\,000$). Пленки получены на воде, проправлены в высокочастотной плазме

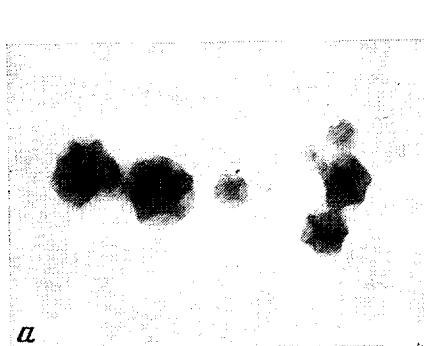
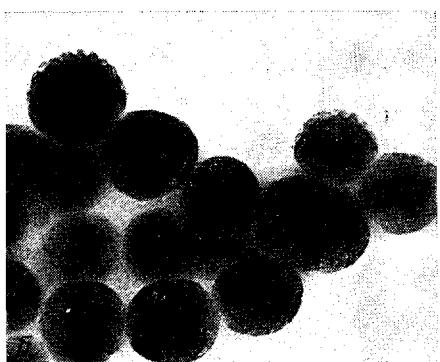


Рис. 7



в среде активированного кислорода этилен-пропиленовый каучук удаляется с поверхности образца гораздо быстрее по сравнению с ПВП, чем и обусловлено проявление микрорельефа поверхности.

На приведенных микрофотографиях пленок носителей гель-иммобилизованной каталитической системы можно заметить, что тонкая структура включений привитой фазы в случае СКЭПТ — ПВП-10 и СКЭПТ — ПВП-40 несколько различна. Так, в сополимере, содержащем 10 вес.% ПВП (рис. 4, *а*), помимо сферических частиц, характерных и для сополимера с 40 вес.% ПВП (рис. 5, *а*), встречаются частицы тороидальной формы.

Изучение морфологии носителей, содержащих ионы двухвалентного никеля, показало, что она принципиально не отличается от морфологии свободных носителей. Однако введение металла-комплексообразователя несколько изменяет тонкую структуру включений привитого полимерного лиганда. Сорбция металла носителем гель-иммобилизованной каталитической системы приводит к компактизации глобулярных образований привитой фазы и к укрупнению ее внутренних элементов (зерен). Как показывает статистическая обработка микрофотографий, размеры зерен увеличиваются от 50—200 Å до 100—350 Å, в то время как размеры самих включений уменьшаются на 10-15 %. На рис. 6 представлен электронно-микроскопический снимок пленки СКЭПТ — ПВП-40 — Ni после травления в высокочастотной плазме и кругового оттенения сплавом платина — палладий. Укрупнение зерен полимерного лиганда, по-видимому, можно объяснить их частичной коалесценцией, вызванной хемосорбцией переходного металла винилпиридиновыми фрагментами привитого сополимера. Морфология поверхности глобулярных частиц привитой фазы после травления в среде активированного кислорода несколько отличается в зависимости от содержания в композите макромолекулярного лиганда. Это хорошо видно на рис. 7, где приведены микрофотографии модельных гель-иммобилизованных каталитических систем.

Таким образом, сегрегированные частицы размером 1000–4000 Å представляют собой включения привитого сополимера СКЭПТ — ПВП, диспергированные в среде чистого эластомера (СКЭПТ). Эти включения в свою очередь содержат зерна полимерного лиганда (ПВП), образовавшиеся в результате фазового разделения привитых полярных цепей и неполярной полимер-основы, и фрагменты химически связанных с ними макромолекул эластомера. Области чистого каучука в гель-иммобилизованной каталитической системе не вовлекаются в связывание металла-комплексообразователя, поэтому в рабочем состоянии они способны набухать в растворителе и служат для транспорта реагентов и продуктов реакции в объеме каталитической системы. Следовательно, продуктивность использования активных центров может быть почти столь же высока, сколь и в гомогенном катализе, в то время как каталитическая система может быть сформирована в виде совокупности макроскопических тел, например пленок, гранул и т. д., а значит использована подобно гетерогенным системам. Структурно-морфологические характеристики гель-иммобилизованной каталитической системы определяют такие уникальные свойства, как способность легко и практически полностью регенерироваться послеdezактивации обычными каталитическими ядами, повышенная термическая стабильность активных центров каталитической системы, повышенная склонность адаптироваться к различного рода механическим и термическим воздействиям, которым они подвергаются в реакционной среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Сметанюк В. И., Попов В. Г. Докл. АН СССР, 1975, т. 225, № 6, с. 1377.
2. Бочаров Ю. Н., Кабанов В. А., Мартынова М. А., Попов В. Г., Сметанюк В. И., Федоров В. В. А. с. 492298 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1975, № 43, с. 213; Пат. 818 000 (Бельгия); Пат. 1477825 (Великобритания); Пат. 4132668 (США), Пат. 2709883 (ФРГ).
3. Кабанов В. А., Сметанюк В. И., Прудников А. И. Хим. пром-сть, 1979, № 11, с. 16.
4. Кабанов В. А., Мартынова М. А., Плужнов С. К., Сметанюк В. И., Чедия Р. В. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 4, с. 1012.
5. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. М.: Мир, 1972. 300 с.
6. Липатова Т. Э., Иващенко В. К., Безрук Л. И. Докл. АН СССР, 1968, т. 178, № 5, с. 1116.
7. Kawai H., Soen T., Inoue T., Ono T., Ushida T. J. Polymer Sci. A-2, 1972, v. 10, № 3, p. 421.
8. Литвинов И. А., Буданцева Т. В., Кабанов В. А. Тез. докл. III Всес. симп. «РЭМ-81». М.: Ин-т кристаллогр. АН СССР, 1981, с. 144.
9. Biedermann H. G., Obwander J., Wichmann K. Die Z. Naturforsch., 1972, B, 276, № 11, S. 1332.
10. Литвинов И. А., Буданцева Т. В., Кабанов В. А. Тез. докл. XI Всес. конф. по электронной микроскопии. М.: Наука, 1979, т. 1, с. 316.
11. Буданцева Т. В., Литвинов И. А., Кабанов В. А. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М., Деп. № 3879-80.
12. Петрова И. И., Чалых А. Е., Ваеванов А., Лукьянович В. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 6, с. 1421.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
22.VIII.1982

A STUDY OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF THE SUPPORTS FOR GEL-IMMOBILIZED CATALYTIC SYSTEMS

Budantseva T. V., Litvinov I. A., Smetanyuk V. I., Kabanov V. A.

Summary

Supermolecular structures of gel-immobilized catalytic systems, the supports for them and of the mechanical blends of initial components were examined by scanning microscopy. The supports for gel-immobilized catalytic systems are the graft-copolymers of ethylene-propylene rubber and polyvinylpyridine. The grafted component is dispersed in the matrix of synthetic rubber, the size of the inclusions being 1000–2000 Å. Etching the samples in high-frequency plasma of activated oxygen and shadowing with heavy metal vapors permitted to disclose the fine structure of the grafted phase, whose structural elements were 50–200 Å in size. The complexing metal is sorbed by the inclusions of the grafted phase. The data obtained in the work permit to explain the advantages of new catalytic systems as compared to the classical homogeneous and heterogeneous catalytic systems.