

УДК 541.64:542.952:546.821

## ИЗУЧЕНИЕ ДЕЗАКТИВАЦИИ ТИТАНОВОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА

Мурачев В. Б., Терганова М. В., Кузькина И. Ф.,  
Макаров И. Г., Шашкина Е. Ф., Бырихина Н. Н.,  
Казакова В. М., Аксенов В. И.

Исследовано влияние соотношения Al : Ti на активность катализитической системы  $TiI_2Cl_2 - Al(iso-C_4H_9)_3$  при полимеризации бутадиена. Из сопоставления кинетических данных и результатов ЭПР-спектроскопии сделан вывод, что дезактивация катализатора при  $Al:Ti \geq 3$  связана с обратимой координацией  $Al(iso-C_4H_9)_3$  на активном центре, сопровождающейся более глубоким восстановлением титана. Рассмотрено влияние постполимеризационной выдержки на возможность возобновления полимеризации при введении дополнительного количества мономера.

Ранее было показано, что при получении полидиенов под действием никелевой [1] и хромовой [2] катализитических систем активные центры не претерпевают необратимой гибели, а частичное падение активности может быть скомпенсировано введением дополнительного количества алюминийорганического соединения (АОС). Для лантаноидных систем повторное введение диенов по завершении полимеризации первой порции мономера обеспечивает возобновление полимеризации практически с той же скоростью, что и на первой стадии, даже без добавления дополнительного количества АОС [3].

В настоящей работе нами рассмотрено изменение активности титановой катализитической системы  $TiI_2Cl_2 - Al(iso-C_4H_9)_3$  (ДДТ — ТИБА) в ходе полимеризации бутадиена и зависимость этой активности от соотношения Al : Ti.

Методики очистки и осушки мономера и растворителя (толуол), проведения полимеризации в цельнопаянной стеклянной аппаратуре, выделения и анализа полибутадиена описаны в работах [4, 5]. Кинетику полимеризации регистрировали дилатометрически. Опыты с дополнительной подачей мономера проводили, используя ампульную методику, выход полимера определяли весовым методом.

ЭПР-спектры регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306 (Х-диапазон) с высокочастотной модуляцией магнитного поля 100 кГц при комнатной температуре. Образцы готовили в цельнопаянных стеклянных ячейках. Предварительно через заданное время после начала полимеризации в систему вводили избыток пиридина (Ру) и выдерживали смесь в течение 1 сут.  $g$ -Факторы рассчитывали относительно эталонного образца  $Mn^{2+}$  в  $MnO$ . Концентрацию paramагнитных центров с определяли двойным интегрированием первой производной сигнала ЭПР с использованием образца, содержащего стандартное количество спинов, и относили к общей концентрации титана.

Известно, что активность титановых иодсодержащих катализитических систем имеет экстремальную зависимость от соотношения Al : Ti [6–8]; при проведении процесса в высокочистых условиях с использованием иодсодержащего галогенида титана и ТИБА максимальную скорость наблюдали при  $Al:Ti = 3$  [9, 10]. Повышение активности с ростом отношения Al : Ti определяется участием триалкилалюминиевых соединений в восстановлении титана и в образовании активных центров [5]. Причины падения скорости полимеризации при дальнейшем возрастании указанного соотношения менее понятны. Высказывали мнения как о протекании более глубокого восстановления титана при избытке АОС [8], так и о кон-

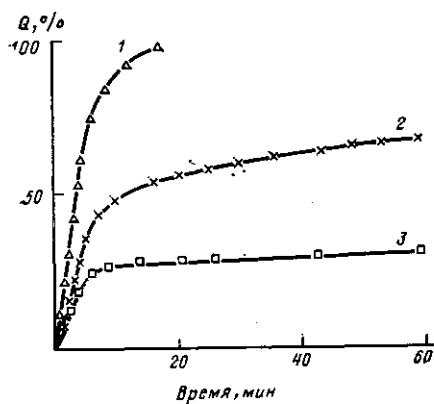


Рис. 1

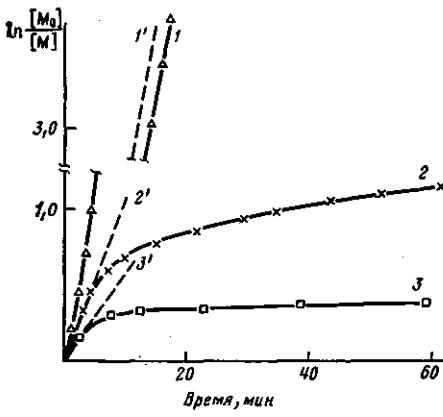


Рис. 2

Рис. 1. Влияние соотношения ТИБА:ДДТ на кинетику полимеризации бутадиена. Здесь и на рис. 2 из  $[C_4H_6]_0 = 1,6$  моль/л;  $[ДДТ] = 0,4$  ммоль/л;  $30^\circ$ ; мольное соотношение  $Al : Ti = 3$  (1), 5 (2) и 8 (3)

Рис. 2. Полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых полимеризации бутадиена. Штриховые линии соответствуют теоретическим прямым, которые должны наблюдаться при постоянной концентрации активных центров и первом порядке по мономеру

Рис. 3. Зависимость относительной суммарной концентрации парамагнитных центров  $C$  от продолжительности полимеризации. Комнатная температура

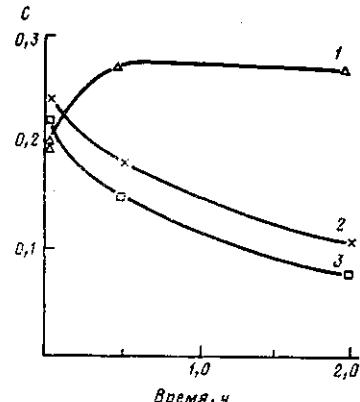


Рис. 3

курентной координации (адсорбции) АОС на вакантных местах активных центров, приводящей к ингибированию полимеризации [6, 7]. Аргументом в пользу превалирующего значения обратной конкурентной координации могли бы служить данные Салтмана и Линка [11], показавших, что при использовании иодидов титана степень окисления переходного металла под действием  $AlR_3$  понижается от 4 всего лишь до 2,8 даже при очень большом отношении  $Al : Ti = 11$ . Следует, однако, иметь в виду, что, как подчеркивали Долгоплоск и Тинякова в монографии [12, с. 110], результаты модельных исследований катализатора далеко не всегда могут быть однозначно перенесены на реальный полимеризационный процесс.

Мы предположили, что ценная информация о роли соотношения ТИБА:ДДТ может быть получена при сопоставлении кинетики полимеризации бутадиена и содержания парамагнитных соединений титана в полимеризационной системе методом ЭПР.

Кинетика полимеризации бутадиена при соотношениях  $Al : Ti = 3, 5$  и 8 представлена на рис. 1, а на рис. 2 даны полулогарифмические аноморфозы экспериментальных кривых. При  $Al : Ti = 3$  скорость полимеризации имеет порядок по текущей концентрации мономера, близкий к первому, что свидетельствует о практически неизменной концентрации активных центров в течение процесса. Избыток ТИБА ( $Al : Ti \geq 5$ ) приводит как к понижению начальной активности, так и к быстрой дезактивации системы.

Причины гибели активных центров выясняли с помощью ЭПР-спектроскопии, регистрируя изменение содержания парамагнитных частиц  $Ti^{3+}$ . Для повышения чувствительности метода использовали избыток пиридина ( $Py : Ti \approx 300$ ), вводимого в систему через определенные промежутки времени после начала полимеризации [13]. Концентрацию парамагнитных

центров определяли через 1 сут после введения Ру. Такое количество введенного электронодонора обеспечивает полное прекращение полимеризации [14], что позволяет надежно фиксировать содержание парамагнитных частиц в заданный момент времени.

В спектрах ЭПР исследованных систем могут быть выделены линии с *g*-факторами 2,001; 1,981 и 1,978. Зависимость суммарной концентрации парамагнитных центров от продолжительности полимеризации при различных соотношениях Al : Ti представлена на рис. 3. При повышенных соотношениях Al : Ti наблюдается быстрое падение содержания парамагнитных центров, что можно связать с восстановлением  $Ti^{3+}$  до  $Ti^{2+}$ . При  $Al : Ti = 3$ , обеспечивающим наиболее высокую активность катализатора, количество парамагнитных центров даже несколько возрастает в течение первых 30 мин (за это время полимеризация практически заканчивается), и лишь потом наблюдалась тенденцию к снижению концентрации парамагнитных центров.

Таким образом, сопоставление данных кинетических опытов с результатами ЭПР-спектроскопии позволяет сделать вывод о том, что быстрое падение каталитической активности системы ДДТ – ТИБА при повышенных соотношениях Al : Ti связано с более глубоким восстановлением атомов титана. В настоящее время большинством исследователей принято, что в высокоактивных титановых катализаторах Циглера – Натта переходный металл входит в активный центр в степени окисления 3 ( $Ti^{3+}$ ) [15–18], а соединения  $Ti^{2+}$  либо вообще не способны инициировать полимеризацию бутадиена [19], либо крайне мало активны в этом процессе [20]. Хорошую корреляцию между активностью каталитической системы  $TiCl_4$  – ТИБА и содержанием парамагнитных центров ( $Ti^{3+}$ ) наблюдали и при полимеризации изопрена [21].

По нашему мнению, «перевосстановление» титана в присутствии избытка триалкилалюминия не может, однако, полностью объяснить все особенности влияния соотношения Al : Ti на кинетику полимеризации бутадиена. Действительно, в самом начале полимерационного процесса содержание парамагнитных центров слабо зависит от отношения ТИБА : ДДТ (рис. 3), хотя начальная скорость полимеризации существенно падает с ростом этого отношения (рис. 1, 2). Наиболее вероятно, что падение начальной скорости обусловлено обратимой конкурентной адсорбцией триалкилалюминиевого соединения на активном центре, которая может предшествовать дальнейшей, более медленной стадии перевосстановления титана. Возрастание содержания парамагнитных центров в ходе полимеризации при  $Al : Ti = 3$  (рис. 3, кривая 1) связано с процессами диспергирования и гомогенизации катализатора; подробное обсуждение этого вопроса приведено в работе [22].

В работах [1–3] отмечена возможность возобновления активной полимеризации диенов на системах с участием соединений Ni, Cr и Ln после завершения полимеризации первой порции мономера и дополнительной выдержки такой системы в течение нескольких суток в атмосфере инертного газа. Представлялось интересным рассмотреть, как влияет продолжительность постполимеризационной выдержки ( $t_{ппв}$ ) на активность системы ДДТ – ТИБА при обеспечивающим наибольшую скорость отношении  $Al : Ti = 3$ .

Полимеризацию бутадиена на первой стадии проводили в течение не менее 1 ч, что в выбранных условиях обеспечивало полную конверсию мономера, а затем через заданное время вводили такое же количество бутадиена, как и на первой стадии. В ряде опытов вместе со второй порцией мономера вводили добавки в количестве, равном количеству молей исходного ДДТ. Полимеризацию на второй стадии вели в течение 1 ч. Результаты такой двухстадийной полимеризации, представленные в таблице, показывают, что постполимеризационная выдержка приводит к уменьшению активности системы, хотя скорость такого уменьшения и не очень велика: даже практически через 1 сут после завершения первой стадии полимеризации система обеспечивает 42%-ный выход полимера за 1 ч. Эти результаты можно объяснить медленным более глубоким восстанов-

**Влияние продолжительности постполимеризационной выдержки ( $t_{\text{ППВ}}$ )  
и природы добавки на выход полибутадиена на второй стадии  
полимеризации ( $Q_2$ )  
( $[\text{C}_4\text{H}_6]_{01} = [\text{C}_4\text{H}_6]_{02} = 1,6 \text{ моль/л}; [\text{ДДТ}] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \text{Al : Ti} = 3; 30^\circ$ ) \***

Добавка, ммоль/л	$t_{\text{ППВ}}, \text{ч}$	$Q_2, \%$	Добавка, ммоль/л	$t_{\text{ППВ}}, \text{ч}$	$Q_2, \%$
-	1	92	ТИБА (0,4)	19	30
-	2	49	Иод (0,4)	19	67
-	19	42			

\* Остальные условия приведены в тексте.

лением титана даже при небольшом избытке ТИБА в процессе постполимеризационной выдержки.

В отличие от результатов, полученных для систем на основе никеля и хрома [1, 2], введение дополнительного количества АОС со второй порцией мономера вызывает еще большую дезактивацию системы (таблица). Напротив, добавление иода активирует систему; активирующая роль иода ранее отмечена и в работе [10]. Пино и Ротзингером [23] показана возможность реактивации хлорсодержащего титан-магниевого нанесенного катализатора, используемого для полимеризации пропилена, дополнительно вводимым хлором. Повышение активности титановых катализитических систем за счет ввода окислителей (галогенов) можно рассматривать как фактор, подтверждающий, что падение их активности при избытке АОС действительно обусловлено перевосстановлением титана.

Следует сделать еще одно важное замечание, касающееся комплексов АОС с соединениями  $\text{Ti}^{3+}$ . В работе [22] показано, что осадок продукта взаимодействия ТИБА с ДДТ (3 : 1) после отмычки практически полностью теряет свою активность из-за удаления оставшегося после алкилирования ТИБА. Следовательно, триалкилалюминий необходим не только в качестве алкилирующего агента, обеспечивающего восстановление титана, но также и для активации титансодержащих частиц, входящих в потенциальный активный центр. Ингибирующая роль ТИБА достаточно наглядно проявляется лишь при его еще большем избытке. По всей вероятности, существует несколько мест координации  $\text{AlR}_3$  с активным титансодержащим центром. Энергетически более предпочтительна такая координация ТИБА, которая активирует внедрение мономера по связи  $\text{Ti}-\text{C}$ , но избыточное соотношение  $\text{Al : Ti}$  обеспечивает дезактивационную координацию, которая может сопровождаться более глубоким восстановлением титана. Результатом такого многообразия функций ТИБА является экстремальная зависимость активности каталитической системы ДДТ – ТИБА в полимеризации бутадиена от соотношения  $\text{Al : Ti}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аксенов В. И., Аносов В. И., Золотарев В. Л., Забористов В. Н., Мурачев В. Б., Шашкина Е. Ф., Праведников А. Н. // Пром-сть СК. 1983. № 6. С. 7.
2. Аксенов В., Аносов В. И., Мурачев В. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 12. С. 883.
3. Аксенов В. И., Мурачев В. Б., Зиборова В. П., Аносов В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 6. С. 431.
4. Терганова М. В., Мурачев В. Б., Варламова И. Ф., Лузина Н. Н., Бырихин В. С., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 6. С. 473.
5. Мурачев В. Б., Терганова М. В., Шашкина Е. Ф., Устенко М. Ю., Бырихин В. С., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 721.
6. Купер И. // Химия и технол. полимеров. 1962. № 10. С. 3.
7. Moyet P. H., Lehr M. H. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 1. P. 217.
8. Loo C. C., Hsu C. C. // Canad. J. Chem. Engng. 1974. V. 52. № 3. P. 374, 381.
9. Лузина Н. Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1976. 149 с.
10. Варламова И. Ф. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1978. 141 с.
11. Saltman W. M., Link T. H. // Industr. and Engng. Chem. Product Res. and Development. 1964. V. 3. № 3. P. 199.

12. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М., 1982. 510 с.
13. Zakharov V. A., Makhtarulin S. J., Poluboyarov V. A., Anufrienko V. F. // Makromolek. Chem. 1984. В. 185. № 7. С. 1781.
14. Мурачев В. Б., Терганова М. В., Кузькина И. Ф., Бырихин В. С., Праведников А. Н. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 6. С. 1332.
15. Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р., Пономаренко В. И. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 5. С. 733.
16. Варламова И. Ф., Мурачев В. Б., Терганова М. В., Бырихин В. С., Праведников А. Н. // Химия и технология органических производств. Т. 8. М., 1978. С. 51.
17. Stove A., Fontanille M. // Makromolek. Chem. 1980. В. 181. № 9. С. 1815.
18. Burfield D. R. // Polymer. 1984. V. 25. № 11. P. 1645.
19. Soga K., Chen S.-I., Ohnishi R. // Polymer Bull. 1982. V. 8. № 9/10. P. 473.
20. Ходжемиров В. А., Заболотская Е. В., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 12. С. 871.
21. Чашеску Е. Новые исследования в области высокомолекулярных соединений. М., 1983. С. 13.
22. Мурачев В. Б., Терганова М. В., Шашкина Е. Ф., Кузькина И. Ф., Бырихин В. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 12. С. 916.
23. Pino P., Rotzinger B. // Makromolek. Chem. Suppl. 1984. В. 7. С. 41.

Московский институт тонкой химической  
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
11.VIII.1987

### DEACTIVATION OF THE TITANIUM CATALYTIC SYSTEM OF ZIEGLER TYPE

Murachev V. B., Terganova M. V., Kuz'kina I. F., Makarov I. G.,  
Shashkina Ye. F., Byrikhina N. N., Kazakova V. M., Aksenov V. I.

#### Summary

Influence of the Al : Ti ratio on activity of the  $TiI_2Cl_2 - Al(iso-C_4H_9)_3$  catalytic system for polymerization of butadiene has been studied. Comparison of kinetic data with results of ESR-spectroscopy permits to conclude that catalyst deactivation for  $Al : Ti \geq 3$  is related with reversible coordination of  $Al(iso-C_4H_9)_3$  on the active centre being accompanied by deeper reduction of titanium. The effect of the postpolymerizational ageing on the possibility of the restoration of polymerization after introducing of the additional amount of a monomer is discussed.