

УДК 541.64:543.25

© 1990 г. В. Б. Мурачев, И. Г. Макаров, В. И. Аксенов,
М. В. Терганова, Е. Ф. Шашкина, В. Н. Зaborистов,
В. М. Казакова

ИЗУЧЕНИЕ ХРОМОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

Исследована полимеризация бутадиена и пиперилена на системах нафтенат хрома – триизобутилалюминий и нафтенат хрома – этилалюминийсесквихлорид. Бутадиен активнее пиперилена при проведении процесса на первой системе, тогда как вторая система полимеризует пиперилен, но не бутадиен. Из данных ЭПР-спектроскопии установлено, что тип мономера не влияет на восстановление хрома. Сделан вывод, что в активный центр хром входит в виде иона Cr^{2+} . Ароматический растворитель обеспечивает более высокую активность хромовых систем по сравнению с алифатическим.

Хромовые катализитические системы Циглера – Натта находят применение для синтеза низкомолекулярных полидиенов [1–4]. Обычно такие системы включают в себя соль или комплекс хрома и триалкилалюминий. Предварительными опытами нами установлено, что при полимеризации пиперилена (пентадиена-1,3) в качестве сокатализаторов могут быть использованы и другие алюминийорганические соединения (АОС), в частности – этилалюминийсесквихлорид (ЭАСХ), хотя бутадиен-1,3 под действием сесквихлоридной системы не полимеризуется.

В настоящей работе проведено сопоставление результатов полимеризации бутадиена и пиперилена под действием катализитических систем нафтенат хрома (НХ) – триизобутилалюминий (ТИБА) и НХ – ЭАСХ, а также представлены результаты анализа этих систем методом ЭПР-спектроскопии.

Подготовка мономеров, растворителей, НХ и ТИБА, методики выделения и анализа полимеров описаны в работах [4, 5]. Полимеризацию проводили в аппарате из нержавеющей стали с мешалкой и рубашкой для подачи охлаждающего агента [5]. ЭАСХ дополнительной очистке не подвергали. Пиперилен содержал 34,7% *цис*-изомера и 65,3% *транс*-изомера. Динамическую вязкость полимеров определяли на вискозиметре Хеппнера при 50°.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре SE/X-2543 (Х-диапазон) с высокочастотной модуляцией магнитного поля 100 кГц при комнатной температуре в цельностенных стеклянных ампулах. Компоненты катализитической системы для этих целей готовили в тонкостенных стеклянных шариках, а растворы мономеров – в ампулах с тонкостенными стеклянными перегородками. Разбивание шариков и перегородок осуществляли в вакууме с помощью бойков – стальных цилиндриков, защищенных в стекло, и магнита. В качестве эталона для определения *g*-факторов использовали Mn^{2+} в MgO .

Некоторые результаты полимеризации бутадиена и пиперилена на катализитической системе НХ – ТИБА представлены в табл. 1. Бутадиен заметно активнее пиперилена, однако достаточно высокий выход полипиперилена указывает на вхождение в полимерную цепь обойх изомеров этого мономера – *цис*- и *транс*-изомеров [2]. Характеристическая вязкость $[\eta]$ слабо зависит от исходной концентрации мономера, подтверждая, что основной реакцией ограничения цепи при полимеризации диенов на хромовых катализитических системах циглеровского типа является передача на мономер [2, 3], хотя некоторый вклад передачи на АОС также может иметь место [4]. Изменения динамической вязкости более существенны, что мо-

Таблица 1

Полимеризация диенов под действием катализитической системы НХ – ТИБА
 $([НХ]=6$ ммол/л, $Al : Cr=10$, температура 50° , растворитель толуол)

Мономер	$[M]_0$, моль/л	Время, ч	Выход полимера, %	$[\eta]$ (толуол, 20°), дл/г	Динамиче- ская вяз- кость при 50° , Па·с	Содержание звеньев, %		
						1,2-	транс-1,4	цис-1,4
Бутадиен	1,5	6	94	0,124	4,4	74	17	9
	2,0	5	93	0,131	5,3	70	16	14
	3,0	3	98	0,148	7,8	66	18	16
	4,0	2	99	0,160	10,9	62	19	19
Пиперилен	2,0	9	74	0,074	2,1			
	3,0	8	87	0,076	4,2			
	4,0	6	90	0,078	5,6			
	5,0	3	96	0,082	7,3			

Таблица 2

**Полимеризация пиперилена в присутствии катализитической
системы НХ – ЭАСХ, растворитель толуол**

$[M]_0$, моль/л	$[NH]$, ммоль/л	$Al : Cr$	T°	Время, ч	Выход полимера %	$[\eta]$ (20°), дл/г	Динамиче- ская вязкость при 50° , Па·с
1,0	6	7	25	5	24	0,086	3,5
2,0	9	10	35	7	71	0,120	8,8
2,0	9	10	50	4	76	0,114	6,2
3,0	6	8	50	3	81	0,184	21,6
3,0	9	10	50	3	96	0,110	7,7
3,0	10	16	50	2	99	0,090	4,1
3,0	6	14	50	3	90	0,162	15,4
3,0	6	14	60	3	99	0,134	12,4

жет быть следствием различий в микроструктуре. Последнее показано, в частности, на примере полибутадиена: увеличение концентрации мономера приводит к росту содержания цис-1,4-звеньев за счет снижения доли 1,2-звеньев.

Система НХ – ЭАСХ более активна в полимеризации пиперилена (табл. 2) по сравнению с системой НХ – ТИБА, но в обоих случаях образуются жидкие полимерные продукты с близкими значениями $[\eta]$ и динамической вязкости. Как уже отмечалось выше, бутадиен не полимеризуется под действием комбинации НХ с ЭАСХ.

Для выяснения валентного состояния атомов хрома в полимеризационных системах изучали взаимодействие НХ с ТИБА или ЭАСХ методом ЭПР-спектроскопии. Предполагалось, в частности, что эти данные помогут ответить на вопрос: почему сесквихлоридная система, способная полимеризовать пиперилен, не активна в случае бутадиена, хотя триалкилалюминиевая система дает оба типа полимеров? Смешение растворов НХ и АОС осуществляли в присутствии мономера при различных соотношениях $Al : Cr$.

На рис. 1 показано изменение сигнала ЭПР во времени после добавления ТИБА к толуольному раствору бутадиена, содержащему НХ ($Al : Cr = 2$). Для исходного сине-зеленого раствора НХ характерен широкий сигнал с g -фактором $g_1 = 1,98$, присущий соединению Cr^{3+} . Введение ТИБА при комнатной температуре приводит к резкому падению содержания Cr^{3+} уже в течение нескольких первых минут, что, очевидно, соответствует восстановлению Cr^{3+} до Cr^{2+} . Исходная сине-зеленая окраска при этом переходит в желто-коричневую, а затем – в красную. Более глубокое восстановление до Cr^{4+} в этих условиях можно наблюдать лишь после длительной выдержки – через неделю зафиксирован узкий, довольно слабый сигнал с $g_2 = 2,01$. Подобное снижение интенсивности сигнала парамагнитных

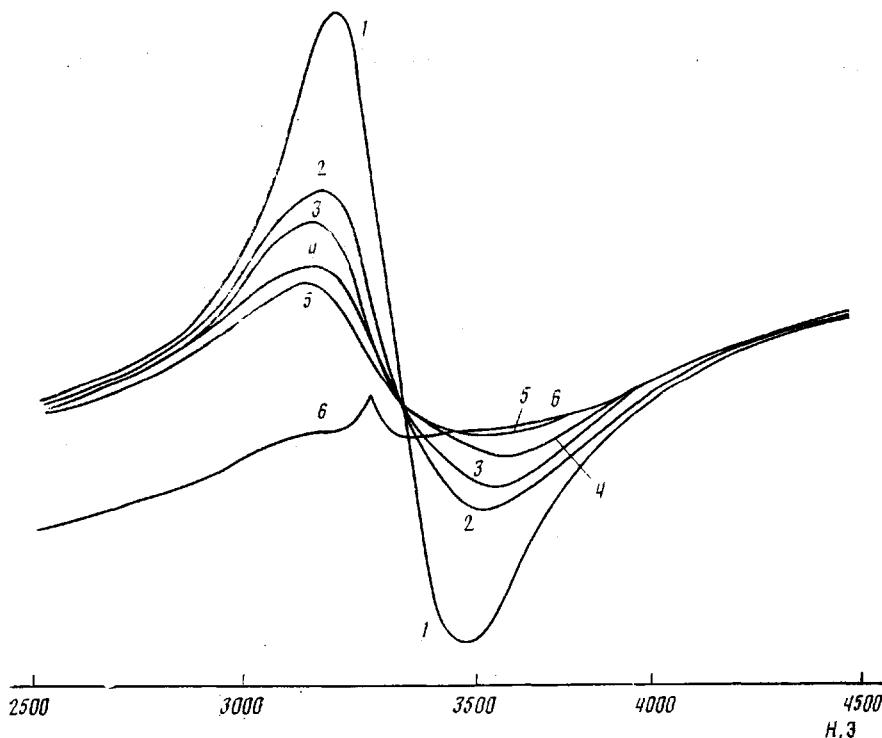


Рис. 1. ЭПР-спектры системы NX – ТИБА – бутадиен. $[NX]=4$ ммоль/л, $[C_4H_6]_0=1,6$ моль/л, $Al:Cr=2$, растворитель толуол, комнатная температура. 1 – спектр до введения ТИБА в систему, 2–6 – спектры после введения ТИБА через 1,5 (2); 4,5 (3); 30 (4), 60 мин (5) и 7 сут (6)

ионов Cr^{3+} наблюдали и при введении ЭАСХ в раствор NX, содержащий бутадиен, однако в данном случае появление сигнала от Cr^{1+} не отмечено даже после длительной (недельной) выдержки. Добавление ТИБА в больших концентрациях ($Al:Cr=12$) обеспечивает появление сигнала Cr^{1+} уже через несколько минут, хотя нарастание последнего во времени происходит довольно медленно. Аналогичные закономерности наблюдались и при взаимодействии NX с ТИБА или ЭАСХ в толуольном растворе пиперилена.

В качестве характеристики степени восстановления Cr^{3+} использовали амплитуду A сигнала парамагнитных центров. Зависимость A от продолжительности взаимодействия NX с АОС при различных мольных отношениях $Al:Cr$ представлена на рис. 2. Для системы NX – ТИБА при высоких соотношениях $Al:Cr=12-13$ эти данные носят более оценочный характер из-за невозможности разделения сигналов с g_1 и g_2 , хотя вклад последнего обычно не превышает 10–15% от общей амплитуды.

Из данных ЭПР-спектроскопии следует: 1) как и ожидалось, скорость восстановления возрастает с увеличением концентрации АОС; 2) ТИБА является более сильным восстановителем, чем ЭАСХ, обеспечивая возможность образования Cr^{1+} , хотя содержание последних ионов даже после длительной выдержки (до 2 мес.) достигает лишь нескольких процентов от общего количества переходного металла; 3) природа мономера (бутадиен, пиперилен) практически не влияет на скорость и глубину восстановления.

Сопоставление результатов полимеризации и ЭПР-спектроскопии позволяет сделать заключение, что атом переходного металла в активном центре присутствует в виде Cr^{3+} или Cr^{2+} . Активность систем с участием Cr^{3+} продемонстрирована ранее на примере *трис-п-аллилхрома* [2], хотя и в данном случае восстановление до Cr^{2+} протекает довольно быстро. Высокая активность центров с участием Cr^{2+} подтверждается данными работы [4]; система NX – ТИБА ($Al:Cr=10$) сохраняет полимеризационную

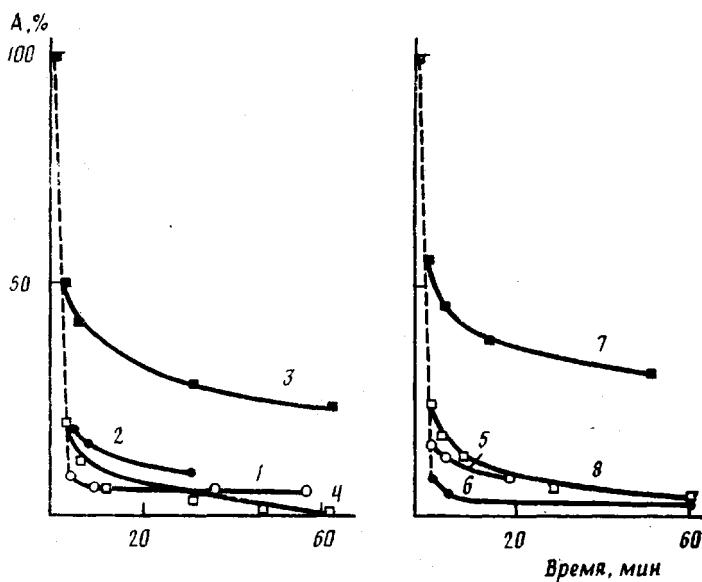
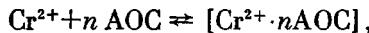


Рис. 2. Зависимость амплитуды ЭПР-спектров от продолжительности взаимодействия НХ с АОС в присутствии бутадиена (1,6 моль/л) (1–4) и пиперилена (1,3 моль/л) (5–8), растворитель толуол, комнатная температура, [НХ]=4 ммоль/л. 1 – ЭАСХ, Al : Cr=12; 2 – ЭАСХ, Al : Cr=4; 3 – ТИБА, Al : Cr=2; 4 – ТИБА, Al : Cr=12; 5 – ЭАСХ, Al : Cr=4,5; 6 – ЭАСХ, Al : Cr=12,5; 7 – ТИБА, Al : Cr=2; 8 – ТИБА, Al : Cr=

активность даже через 3 сут после завершения полимеризации первой порции мономера, а из приведенных в настоящей работе данных ЭПР следует, что к этому времени практически все ионы Cr^{3+} исчезают. Иными словами, степень окисления входящих в активные центры атомов хрома (Cr^{3+} или Cr^{2+}) слабо сказывается на процессе полимеризации, но в циглеровских системах основную роль, по-видимому, выполняют центры, содержащие Cr^{2+} .

Ранее нами уже было показано ([4], рис. 1), что активность хромовой катализитической системы растет с повышением соотношения Al : Cr, достигая постоянной величины при Al : Cr=14–16. Учитывая, что для быстрого восстановления хромового соединения достаточно значительно меньшего количества АОС (приведенные выше данные ЭПР-спектроскопии), следует прийти к выводу, что избыток АОС выполняет активирующую роль по отношению к полимеризационным центрам, входя в состав последних в качестве лигандов. Такое взаимодействие должно быть обратимым



смещаясь вправо при повышении концентрации АОС. Полимеризационная активность центров, образующихся в результате этой обратимой реакции, определяется типом алюминийорганических лигандов; при полимеризации пиперилена система НХ – ЭАСХ более активна, чем НХ – ТИБА. В то же время бутадиен не полимеризуется под действием сесквихлоридной системы, хотя природа мономера, судя по результатам ЭПР-спектроскопии, не влияет на скорость восстановления хрома и степень окисления переходного металла.

Схожую ситуацию наблюдали авторы работы [6] при сопоставлении активностей систем $\text{Cr}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3$ – триэтилалюминий и $\text{Cr}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3$ – диэтилалюминийхлорид в полимеризации этилена и пропилена. Продукт взаимодействия соли с диэтилалюминийхлоридом высокоактивен только при полимеризации этилена. Каких-либо различий в степени восстановления хрома в зависимости от типа мономера авторы этой работы не обнаружили. Предположено [6], что отсутствие активности монохлоридной системы в полимеризации пропилена связано с образованием

стабильного (неактивного) комплекса π -аллильного типа между Cr^{2+} и пропиленом.

С учетом полученных данных можно предположить несколько причин, объясняющих, почему же система НХ – ЭАСХ не полимеризует бутадиен, хотя активна в полимеризации пиперилена.

Во-первых, возможно, что для обеспечения активности хромовой катализитической системы в полимеризации бутадиена необходимо специфическое активирующее воздействие ионов Cr^{4+} , которые образуются лишь при использовании триалкилалюминиевых соединений. Если это так, то следовало ожидать, что длительная выдержка системы НХ – ТИБА, способствующая накоплению ионов Cr^{4+} (хотя и медленному), должна благоприятствовать росту активности. Однако, как показано нами в работе [4], в действительности выдержка вызывает даже умеренное падение активности, что мы объясняем частичной потерей ТИБА за счет участия в актах передачи цепи при полимеризации первой порции бутадиена (перед вводом второй порции мономера систему выдерживали до 3 суток). Авторами работы [7], посвященной изучению полимеризации бутадиена на системе *трист-ацетилацетонат хрома – триэтиламин*, также показано, что старение катализатора в отсутствие мономера, сопровождаемое превращением Cr^{3+} в Cr^{4+} (данные ЭПР), приводит к падению выхода полибутадиена.

Во-вторых, по аналогии с работой [6] можно предполагать, что бутадиен способен образовывать стабильные комплексы с активными центрами системы НХ – ЭАСХ, тогда как для пиперилена высокой стабильности комплексов препятствуют стерические факторы. В таком случае добавка бутадиена должна подавлять полимеризацию пиперилена. Для проверки этого предположения нами поставлен опыт, в котором НХ и ЭАСХ смешивали в толуольном растворе бутадиен-пипериленовой смеси. Условия процесса: $[\text{НХ}] = 6 \text{ ммоль/л}$, $\text{Al : Cr} = 6$, 50° , 16 ч, $[\text{C}_4\text{H}_8]_0 = 10\%$, $[\text{C}_5\text{H}_8]_0 = 10\%$. Выход жидкого полимерного продукта составил 25% (в расчете на суммарное количество мономеров), а ИК-спектр его аналогичен спектру полипиперилена. Эти данные не позволяют принять предположение об образовании стабильных, неактивных в полимеризации комплексов хрома с бутадиеном в системе НХ – ЭАСХ.

В-третьих (и это наиболее вероятно), в системе НХ – ЭАСХ координация бутадиена на активном центре затруднена из-за стерических препятствий, создаваемых лигандными молекулами ЭАСХ. Молекулы этого АОС, содержащего хлорные атомы, более склонны к образованию мостикиовых связей [8] с ионами переходного металла в активных центрах, чем молекулы ТИБА. В случае пиперилена такие стерические препятствия могут компенсироваться повышенной электронодонорной способностью данного мономера, что и предопределяет его более высокую склонность к координации, а следовательно, и к полимеризации. Возрастание эффективности взаимодействия ионов хрома с ароматическими лигандами при переходе от бензола к толуолу и ксиолам отмечено авторами работы [9] и интерпретировано ими как указание на то, что в данном случае наиболее сильным является взаимодействие 3d-орбитали хрома и высшей занятой молекулярной орбитали лиганда.

В системе НХ – ТИБА отсутствуют лиганды, склонные к образованию хлорных мостииков, поэтому здесь создаваемые лигандами стерические ограничения для координации диенов на активном центре не столь существенны, а порядок активности диенов типичен для полимеризации на катализаторах Циглера – Натта [10].

Еще один важный момент, связанный с синтезом полидиенов на катализаторах Циглера – Натта, определяется выбором подходящего растворителя, обеспечивающего достаточно высокую активность системы. В настоящей работе нами проведено сравнение активностей хромовых катализитических систем при полимеризации бутадиена и пиперилена в алифатическом (бензине) и ароматическом (толуоле) растворителях (табл. 3). Нетрудно убедиться, что применение ароматики обеспечивает более высокую активность исследованных катализаторов. Подобное влияние растворителя ранее наблюдали при использовании титановой катализитиче-

Таблица 3

Сопоставление результатов полимеризации диенов под действием хромовых систем в толуоле и бензине

Мономер	Концентрация мономера, моль/л	Растворитель	[НХ], ммоль/л	АОС	Al : Cr	T°	Время, ч	Выход полимера, %
Бутадиен	3,2	Бензин	4,3	ТИБА	7	40	4	15
	3,0	Толуол	6,0	ТИБА	10	30	4	47
Пиперилен	2,9	Бензин	7,2	ЭАСХ	5	50	4	9
	3,0	Толуол	6,0	ЭАСХ	8	50	3	81
	2,9	Бензин	7,2	ТИБА	6	50	6	49
	3,0	Толуол	6,0	ТИБА	6	50	3	52
	4,3	Бензин	7,2	ЭАСХ	6	30	6	16
	3,0	Толуол	6,0	ЭАСХ	7	25	5	24

ской системы для полимеризации бутадиена [11], хотя в случае лантанидных систем, напротив, применение алифатических растворителей обеспечивает более высокую активность [12].

Список литературы

1. *Bawn C. E. H., North A. M., Walker J. S.* // *Polymer*. 1964. V. 5. № 8. P. 419.
2. Гавриленко И. Ф., Соколова В. Л., Стефановская Н. Н., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 1096.
3. Гавриленко И. Ф., Лагутский А. М., Стефановская Н. Н., Тинякова Е. И., Чиркович В. Ф., Долгоплоск Б. А. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 5. С. 1121.
4. Аксенов В. И., Анисов В. И., Мурачев В. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 12. С. 883.
5. Аксенов В. И., Анисов В. И., Антонова Н. Г., Золотарев В. Л., Забористов В. Н., Мурачев В. Б., Шашкина Е. Ф., Праведников А. Н. // Пром-сть СК. М., 1983. № 6. С. 5.
6. *Soga K., Chen S.-I., Shiono T., Doi Y.* // *Polymer*. 1985. V. 26. № 12. P. 1888.
7. *Hiraki K., Hirai H.* // *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.* 1973. V. 11. № 4. P. 901.
8. *Soga K., Uozumi T., Yanagihara H.* // *Makromolek. Chem.* 1989. V. 190. № 1. S. 3f.
9. *Angelescu E., Nicolau C., Simon Z.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1966. V. 87. № 17. P. 3910.
10. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. Гл. 4. М., 1982.
11. 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.
12. Марина Н. Г., Дувакина Н. В., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 6. С. 1414.

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

Поступила в редакцию
10.01.90

Ефремовский завод синтетического каучука им. С. В. Лебедева

V. B. Murachev, I. G. Makarov, V. I. Aksenov, M. V. Terganova,
Ye. F. Shashkina, V. N. Zaboristov, V. M. Kazakova

ESR-SPECTROSCOPIC STUDY OF CHROME CATALYTIC SYSTEMS

Summary

Polymerization of butadiene and piperylene on the chrome naphthenate – triisobutylaluminium and chrome naphthenate – ethylaluminium sesquichloride systems has been studied. Butadiene is more active than piperylene in the process on the first system, while on the second system only piperylene is polymerized. ESR-spectroscopy data show independence of chrome reduction on the monomer type. The existence of chrome as a Cr²⁺ ion in the active centre is concluded. The aromatic solvent provides the higher activity of chrome systems comparing with the aliphatic one.