

УДК 541.64:547(256.2+315.2)

© 1991 г. Ю. Б. Монаков, В. Г. Марцина, З. М. Сабиров,
В. Г. Козлов, Н. Н. Сигаева, С. Р. Рафиков

**ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЫ $\text{VOCl}_3 - \text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПИПЕРИЛЕНА**

Изучена полимеризация пиперилена под действием $\text{VOCl}_3 - \text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ катализитической системы, приготовленной с дробной подачей алюминийорганической компоненты. Показано, что стереоспецифичность действия и реакционная способность активных центров, молекулярная масса получаемого полимера сложным образом зависят от относительной концентрации первой порции алюминийорганического соединения. Найдено, что с активностью и стереоспецифичностью действия коррелирует изменение содержания V^{3+} и Ti^{3+} в катализитической системе. Предположено, что в условиях формирования катализатора происходит образование активных центров, включающих в себя одновременно атомы V и Ti в трехвалентных формах.

Известно, что катализитическая система $\text{VOCl}_3 - \text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, активированная дробной подачей алюминийорганического соединения и термической экспозицией, высокоеффективна при *транс*-полимеризации пиперилена: в ее присутствии с хорошими скоростями образуются высокомолекулярные полимеры, содержащие до 98% 1,4-*транс*-звеньев [1, 2]. Изменение активности, стереоспецифичности действия катализатора и молекулярной массы полимера сложным образом зависит от соотношения компонент катализитической системы [2, 3]. Однако данных о причинах такой зависимости и природе активных центров (АЦ) в подобных сложных катализитических системах в литературе не имеется, хотя катализаторы на основе двух переходных металлов находят все возрастающее применение в полимеризации и сополимеризации как олефинов [4, 5], так и диенов [6, 7].

В настоящей работе предпринята попытка установления природы АЦ при полимеризации пиперилена под действием катализитической системы $\text{VOCl}_3 - \text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. Изучены элементный состав, валентные состояния металлов в катализитической системе, зависимость стереоспецифичности действия и реакционной способности катализитической системы от соотношения компонент.

Растворитель (толуол), мономер (*транс*- и *цис*-пиперилен), VOCl_3 , TiCl_4 и триизобутилалюминий $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ подвергали очистке и осушке по методикам, принятым при изучении ионно-координационной полимеризации.

цис-Пиперилен выделяли из смеси изомеров путем связывания *транс*-пиперилена в высококипящий аддукт с малеиновым ангидридом по методике [8]. Для выделения *транс*-изомера предварительно проводили изомеризацию *цис*-пиперилена, содержащегося в смеси, в *транс*-форму в присутствии иода по методике [9].

Катализитический комплекс готовили в ампулах, заполненных аргоном, путем смешения толуольных растворов VOCl_3 и TiCl_4 ($V : Ti = 2; 2,5$) с триизобутилалюминием, причем $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ подавали в две порции. После добавки первой порции $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ полученную суспензию, названную в целях удобства терминологией первичной, подвергали термообработке при температуре масляной бани 403 К. Вторую порцию $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ подавали после охлаждения первичной суспензии до 263 К, и его отношение к исходному VOCl_3 было постоянным и равным четырем. Валентные состояния ванадия и титана в катализитическом комплексе при их совместном присутствии определяли по работе [10]. Микроструктуру полипиперилена рассчитывали по данным ИК- и ПМР-спектров [11, 12]. Молекулярные параметры (M_w , M_n и ММР) полипиперилена оценивали методом ГПХ на приборе ХЖ-1304. Характеристи-

ческую вязкость определяли из измерений разбавленных растворов в толуоле при 333 К в вискозиметре с висячим уровнем типа Уббеледе. Значения константы скорости роста k_p и концентрацию АЦ сац определяли кинетическим методом [13].

Катализитическая система $\text{VOCl}_3\text{--TiCl}_4\text{--Al(изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ является гетерогенной и состоит из осадка и растворимой части, причем последняя, отделенная от осадка, активности не проявляет.

Проведенные эксперименты показали, что стереоспецифичность действия и активность катализитической системы, молекулярная масса получаемого полимера сложным образом зависит от первой порции алюминийорганического соединения к смеси VOCl_3 и TiCl_4 , $[\text{Al}_1 : (\text{V}+\text{Ti})]$. Так, зависимость активности катализитической системы от соотношения $\text{Al}_1 : (\text{V}+\text{Ti})$ описывается кривой с двумя максимумами, причем активность катализитического комплекса в области второго максимума выше, чем для первого максимума (рис. 1). Ход зависимости совпадает для обеих изомерных форм пиперилена, однако *транс*-мономер полимеризуется с большей скоростью¹. Аналогичная зависимость (симбатная изменению активности системы) наблюдается и для содержания 1,4-*транс*-звеньев в полимере и молекулярной массы (рис. 2). С активностью и стереоспецифичностью действия коррелирует также изменение содержания V^{3+} и Ti^{3+} в катализитической системе. В области максимальных проявлений активности и стереоспецифичности катализитическая система имеет максимальное содержание трехвалентных форм ванадия и титана (рис. 3).

Данные элементного анализа осадка, выделенного из первичной суспензии после термообработки и промытого несколькими порциями очищенного растворителя, показывают, что при всех изученных соотношениях $\text{Al}_1 : (\text{V}+\text{Ti})$ весь исходный ванадий переходит в осадок, тогда как доля соединений титана в осадке растет с повышением соотношения $\text{Al}_1 : (\text{V}+\text{Ti})$ и достигает 100% только при $\text{Al}_1 : (\text{V}+\text{Ti}) = 1,07$. Первичная суспензия и осадок, выделенный из нее, обладают весьма низкими (примерно одинаковыми) активностью и стереоспецифичностью действия. Например, при $\text{Al}_1 : (\text{V}+\text{Ti}) = 1,07$ на первичной суспензии выход полимера за 30 ч составляет 90%, содержание 1,4-*транс*-звеньев равно 87%, тогда как на осадке первичной суспензии за 50 ч полимеризации образуется 85% полимера, содержащего 85% 1,4-*транс*-звеньев. Полимеры, полученные под их действием, являются низкомолекулярными ($[\eta] < 0,1 \text{ дL/g}$).

После добавления к осадку первичной суспензии второй порции $\text{Al(изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ активность и стереоспецифичность действия системы резко возрастают до соответствующих значений исходной катализитической системы, приготовленной без промежуточного выделения первичного осадка. Так, за 1 ч полимеризации выход полимера достигает 78%, содержание 1,4-*транс*-звеньев равно 90%.

Отдельно приготовленные катализитические системы $\text{VOCl}_3\text{--Al(изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ и $\text{TiCl}_4\text{--Al(изо-С}_4\text{Н}_9)_3$, с дробной подачей алюминийорганического соединения и промежуточной термообработкой не проявляют такой осцилляционной зависимости, как система $\text{VOCl}_3\text{--TiCl}_4\text{--Al(изо-С}_4\text{Н}_9)_3$, и уступают последней по активности и стереоспецифичности действия (рис. 4).

Определение значений k_p в критических областях поведения системы показало, что изменение активности в первую очередь связано с изменением реакционной способности АЦ, ведущих полимеризацию. Так, значения k_p в точках максимальной активности на ~1 порядок превышают соответствующее значение в точке минимума (таблица).

Исходя из полученных результатов, можно предположить, что повышенная реакционная способность системы V-Ti может быть обусловлена включением атомов одного металла в кристаллическую решетку другого и формированием АЦ, содержащих одновременно атомы V и Ti в трехвалентных формах. Вероятно, при дробной подаче $\text{Al(изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ к смеси $\text{VOCl}_3\text{+TiCl}_4$ и промежуточной термообработке каталитической си-

¹ Так как в целом наблюдается одинаковый ход зависимостей для обеих изомерных форм пиперилена, все дальнейшие данные будут представлены лишь для полимеризации *транс*-пиперилена.

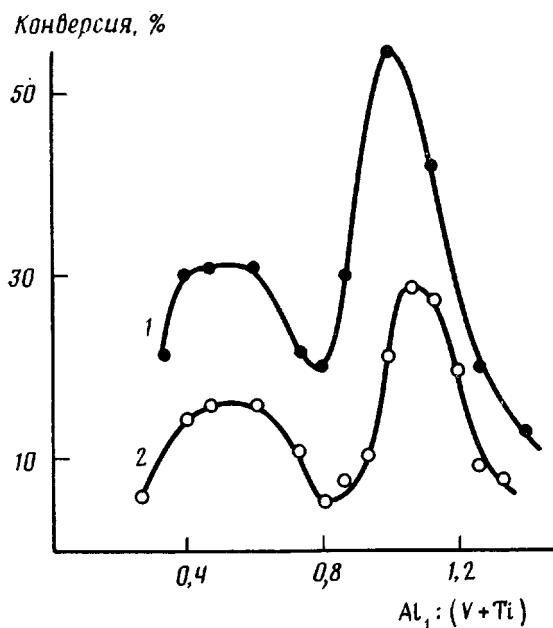


Рис. 1. Зависимость активности катализитической системы $\text{VOCl}_3 - \text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ от соотношения $\text{Al}_1 : (\text{V} + \text{Ti})$ при полимеризации *транс*-⁽¹⁾ и *цикло*-пиперилена ⁽²⁾. Здесь и на рис. 2: 323 K, время полимеризации 15 мин, $[\text{C}_5\text{H}_8] = 1$; $[\text{VOCl}_3] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\text{Ti} : \text{V} = 0,5$; $\text{Al}_2 : \text{V} = 4,0$; температура термообработки 403 K, 1 ч

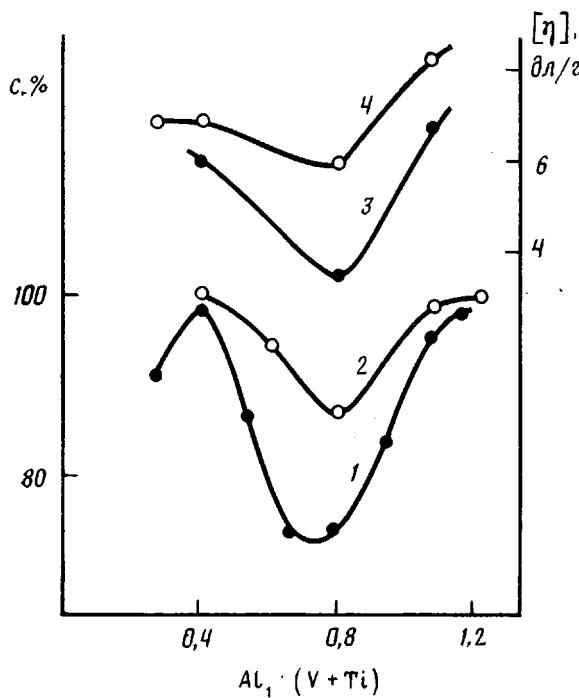


Рис. 2. Зависимость микроструктуры (1, 2) и $[\eta]$ (3, 4) от соотношения $\text{Al}_1 : (\text{V} + \text{Ti})$ при полимеризации *транс*-^(1, 3) и *цикло*-пиперилена ^(2, 4). c — содержание 1,4-*транс*-звеньев

стемы создаются благоприятные условия для образования двойных хлоридов переходных металлов в силу изоморфности кристаллических решеток индивидуальных хлоридов VCl_3 и $\alpha\text{-TiCl}_3$ [14, 15]. Первая (малая) порция алюминийорганического соединения необходима для того, чтобы предотвратить глубокое одновременное восстановление соединений вана-

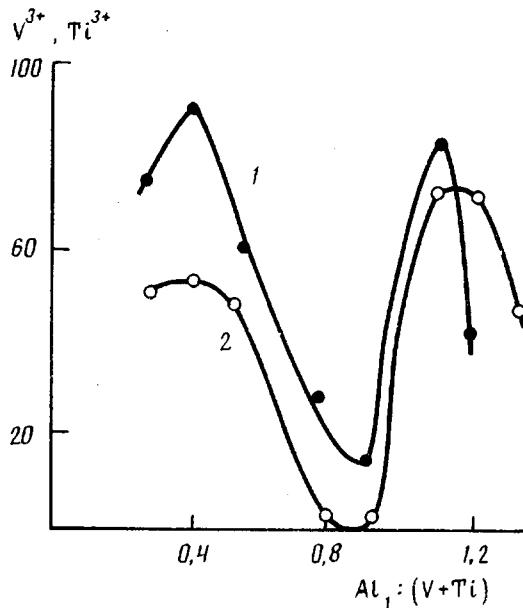


Рис. 3. Зависимость содержания V^{3+} (1) и Ti^{3+} (2) от соотношения $Al_1 : (V+Ti)$. $Ti : V = 0,5$. Температура экспозиции катализатора 403 К, 1 ч. Содержание V^{3+} и Ti^{3+} на оси ординат выражено в %

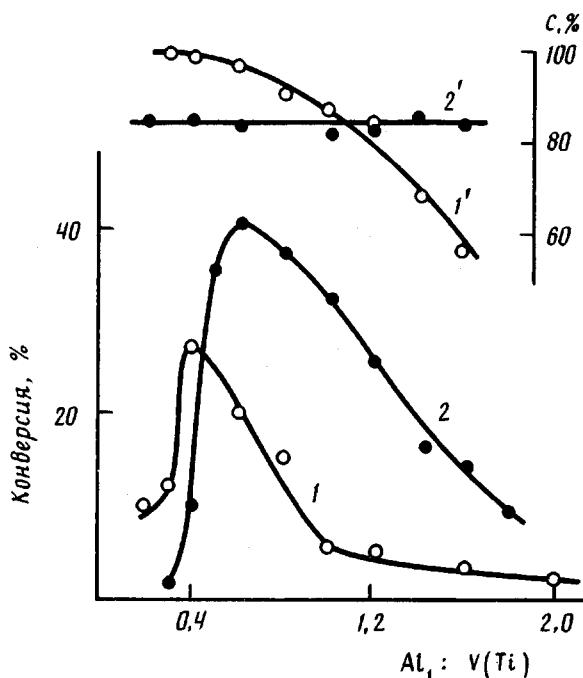


Рис. 4. Зависимость активности и стереоспецифичности катализитических систем $VOCl_3 - Al(iso-C_4H_9)_3$ (1, 1') и $TiCl_4 - Al(iso-C_4H_9)_3$ (2, 2') от соотношения $Al_1 : V$ и $Al_1 : Ti$ соответственно. Условия: время полимеризации 4 ч; остальное, как на рис. 1. с — содержание транс-(1,4+1,2)-звеньев

дия и титана до валентных форм ниже трех, поскольку при добавлении сразу всей порции $Al(iso-C_4H_9)_3$ восстановление до низковалентных форм (<3), вероятно, протекает быстрее, чем образование общей кристаллической решетки из хлоридов ванадия и титана. Высокая температура экспозиции первичной суспензии необходима также и для ускорения реак-

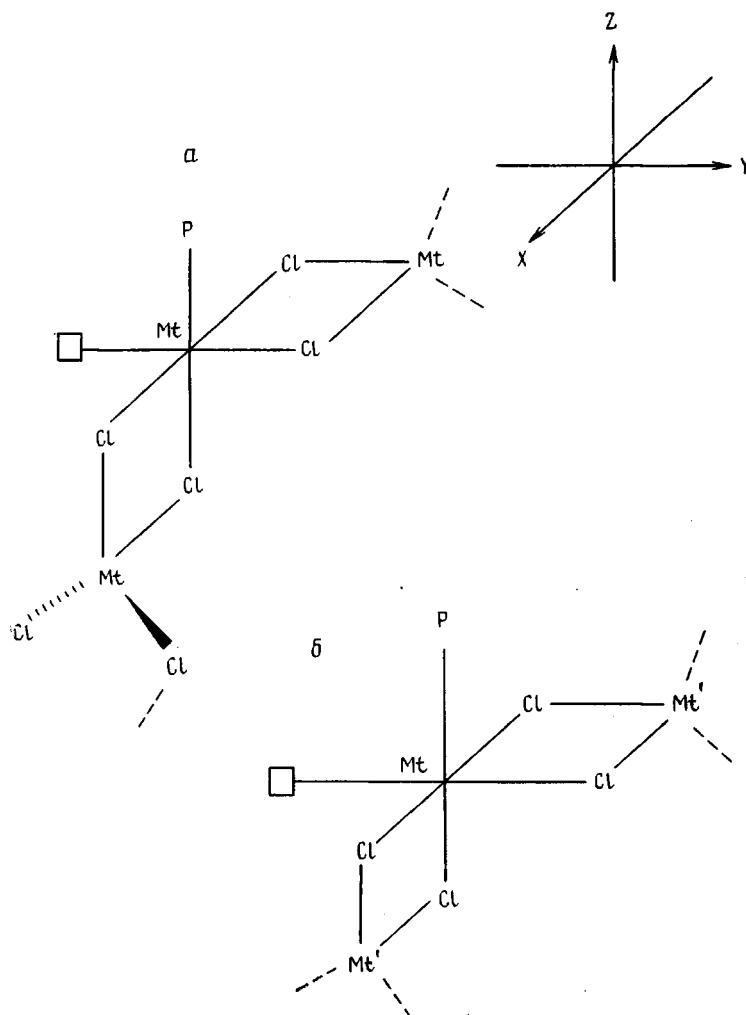


Рис. 5. Схематическое изображение моделей АЦ: а – с атомами одного переходного металла (Mt); б – с атомами двух переходных металлов (Mt и Mt'). Квадратом обозначено вакантное место для координации; Р – полимерная цепь

ции образования α -формы² $TiCl_3$. Стабильность образующейся общей кристаллической решетки осадка затрудняет дальнейшее восстановление хлоридов ванадия и титана, входящих в состав решетки.

Рассмотрим, к каким основным эффектам может приводить образование совместной кристаллической решетки. На рис. 5 схематически показаны модели возможных структур активных центров, содержащих атомы

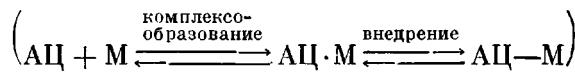
Кинетические параметры полимеризации пиперилена на катализитической системе $VOCl_3 - TiCl_4 - Al$ (изо- $C_4H_9)_3$

(323 К, $[C_5H_8] = 1$, $[VOCl_3] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $Ti : V = 0.4$; $Al_2 : V = 4.0$; температура экспозиции катализатора 403 К, 1 ч)

$Al_2 : (V+Ti)$	Содержание 1,4-транс-звеньев, %	Скорость полимеризации $w \cdot 10^2$, моль/л·мин	k_p , л/моль·мин	$\frac{c_{AC}}{c_V}$, %
0,4	97	2,6	900 ± 100	0,6
0,8	74	1,6	100 ± 20	2,5
1,07	95	3,7	1300 ± 130	0,5

² Именно α -форма $TiCl_3$ способна образовывать совместную кристаллическую форму с VCl_3 [15].

одного и двух переходных металлов. Включение «чужого» атома металла в ближнее окружение АЦ должно приводить как к деформации структуры АЦ (вследствие неполного совпадения параметров решетки α - $TiCl_3$ и VCl_3), так и к изменению электронной плотности на центральном атоме АЦ. По всей видимости, в точках максимума оба эти фактора способствуют более легкой координации мономера на АЦ, так как во всех случаях в двустадийной реакции роста



лимитирующей является стадия комплексообразования (всегда наблюдается первый порядок реакции полимеризации по мономеру). Можно предположить, что в точке минимальной активности системы вследствие определенного соотношения V^{3+} и Ti^{3+} в осадке формируется менее упорядоченная общая кристаллическая решетка из хлоридов ванадия и титана, имеющая большее число дефектов, на которых возникают АЦ. Это обуславливает повышение концентрации (общего числа) АЦ, но их реакционная способность при этом резко понижается, вероятно, за счет изменения лигандного окружения центрального атома.

Таким образом, установлено, что изменение активности, стереоспецифичности каталитической системы $VOCl_3 - TiCl_4 - Al(iso-C_4H_9)_3$, приготовленной дробной подачей алюминийорганического соединения и промежуточной термообработкой, при увеличении концентрации первой порции алюминийорганического соединения связано главным образом с изменением реакционной способности k_p активных центров. На основании экспериментальных данных высказано предположение о ванадий-титановой структуре активных центров, ведущих полимеризацию пиперилена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Монахов Ю. Б., Марцина В. Г., Муллагалиев И. Р., Шакирова А. М., Сорокина Г. А., Баженов Ю. П., Рафиков С. Р. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 2. С. 386.
- Монахов Ю. Б., Марцина В. Г., Пантух Б. И., Хачатуров А. С., Эскина М. В. Уфа, 1988. 23 с.–Деп. в ВИНТИ 06.04.88, № 2613-В88.
- Сигаева Н. Н., Марцина В. Г., Козлов В. Г., Монахов Ю. Б. Уфа, 1990. 38 с.–Деп. в ВИНТИ 02.04.90, № 1739-В90.
- Санголов Ю. А., Ильясова А. И., Пилиповский В. И., Прокофьевна Р. Е., Агницева Т. Г., Пучкина Н. И., Минскер К. С. // Пласт. массы. 1979. № 4. С. 7.
- Проняев В. Н., Афанасьев И. Д. // Пром-ть СК, шин и РТИ. 1985. № 6. С. 7.
- Шаталов В. П., Кризашвили Б. Б., Юдин В. П., Израйлит Л. Я., Радугина В. Н. Синтетический транс-1,4-полиизопрен. Сер. Пром-сть СК. М., 1976. 49 с.
- Кудашев Р. Х., Власова Н. М., Монахов Ю. Б., Минскер К. С., Рафиков С. Р. // Пром-ть СК, шин и РТИ. 1982. № 8. С. 4.
- Фрейдлин Л. Х., Шарф В. З., Абидов М. А. // Нефтехимия. 1962. № 2. С. 291.
- Коврижко Л. Ф., Брянцева Ю. В., Раевская В. И., Агаркова Т. П. // Мономеры. Химия и технология СК. Воронеж, 1964. Вып. 3. С. 78.
- Шакирова А. М., Сорокина Г. А., Марцина В. Г. Уфа, 1987. 13 с.–Деп. в ВИНТИ 17.12.87, № 8874-В87.
- Beebe D. H., Gordon C. E., Thudium R. N., Throckmorton M. C., Hanlon T. L. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1978. V. 16. № 9. P. 2285.
- Панасенко А. А., Одинцов В. Н., Монахов Ю. Б., Халилов Л. М., Безгина А. С., Игнатюк В. К., Рафиков С. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 9. С. 656.
- Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М., 1976. 415 с.
- Пантух Б. И., Розенцвейт В. А., Рафиков С. Р. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 5. С. 1189.
- Greco A., Perego G., Cesari M., Cesca S. // J. Appl. Polymer Sci. 1979. V. 23. № 5. P. 1319.

Институт химии БНЦ
УрО АН СССР

Поступила в редакцию
12.11.90

**Yu. B. Monakov, V. G. Martsina, Z. M. Sabirov,
V. G. Kozlov, N. N. Sigaeva, S. R. Rafikov**

**NATURE OF ACTIVE CENTRES
OF THE $\text{VOCl}_3 - \text{TiCl}_4 - \text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3$
CATALYTIC SYSTEM IN POLYMERIZATION
OF PIPERYLENE**

S u m m a r y

Polymerization of piperylene under the action of the $\text{VOCl}_3 - \text{TiCl}_4 - \text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3$ catalytic system prepared with the fractional supply of the organoaluminium component has been studied. The stereospecificity of the process, reactivity of active centres and MM of obtained product are shown to depend on the relative concentration of the first portion of the organoaluminium compound by the complicated way. The change of V^{+3} and Ti^{+3} content in the catalytic system correlates with activity and stereospecificity. The formation of active centres containing both trivalent V and Ti is assumed to proceed in conditions of the catalyst formation.