

УДК 541(64+127):547.315.3

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ VOCl_3 -ДИАЛКИЛМАГНИЙ¹

© 2002 г. Ю. Б. Монаков, И. Р. Муллагалиев, Е. Ю. Харитонова

Институт органической химии Уфимского научного центра

Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 20.03.2001 г.
Принята в печать 18.06.2001 г.

Изучена полимеризация бутадиена в толуоле при 25°C на катализитической системе $\text{VOCl}_3-(\text{n-C}_4\text{H}_9)\text{Mg}(\text{i-C}_8\text{H}_{17})$. Максимум активности соответствует соотношению Mg : V = 2.0 и полимер содержит 84% 1,4-транс- и 16% 1,2-звеньев. Определены кинетические параметры полимеризации; показано, что замена традиционных алюминийорганических сокатализаторов в транс-регулирующих ванадиевых комплексах не отражается на их стереоспецифичности, но существенно влияет на реакционноспособность активных центров.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что стереорегулярность полидиенов, полученных на металлокомплексных катализаторах Циглера–Натта зависит в первую очередь от природы переходного металла, а также от его валентного состояния, лигандиного окружения и т.п. [1]. В то же время активность, стабильность и другие рабочие параметры катализитического комплекса связаны и с природой сокатализатора – металлоорганического соединения непереходного металла, его содержания в реакционной среде, а также способа введения [2]. Например, введение диалкилмагния вместо триалкиалюминия в цис-регулирующие лантанидные катализитические системы при полимеризации бутадиена приводит к полной инверсии стереоспецифичности действия катализатора: имеет место образование 1,4-транс-ПБ [3]. Использование аналогичного приема в случае титановых катализитических комплексов циглеровского типа также вызывает существенное повышение доли 1,4-транс-звеньев в ПБ [4]. Во всех случаях менялась и активность катализитических систем.

В настоящей работе рассмотрены кинетические закономерности полимеризации бутадиена на катализаторе VOCl_3 -диалкилмагний в сравнении с известным транс-регулирующим комплексом на основе VOCl_3 и триалкиалюминия [5].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33437) и Фонда поддержки научных школ (проект РФФИ 00-15-97322).

E-mail: monakov@anrb.ru (Монаков Юрий Борисович).

Изучено влияние состава на активность и стереоспецифичность катализатора, определены энергии активации, порядки реакции полимеризации по катализатору и мономеру, число активных центров c_a и константа скорости роста цепи k_p при оптимальном соотношении компонентов катализитической системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию бутадиена проводили в толуоле при 25°C в условиях, исключающих попадание в систему воздуха и влаги. Мономер и растворитель очищали по методам, обычным для циглеровской полимеризации. Катализатор готовили *in situ*, вводя в раствор бутадиена вначале диалкилмагний $\text{Mg}(\text{n-C}_4\text{H}_9)(\text{i-C}_8\text{H}_{17})$ (далее для удобства – MgRR'), а затем ванадиевый компонент (система I), либо при выбранной температуре смешивали компоненты катализитического комплекса в отсутствие (система II) или с добавками небольшого количества сопряженных диенов – бутадиена, изопрена или пиперилена (система III). После выдерживания при перемешивании в течение определенного времени катализатор вводили в реакционную смесь.

Для оценки числа активных центров (АЦ) ванадий-магниевой системы сделали попытку применить метод дозированного ввода ингибитора [6], в качестве которого использовали слабые электронодоноры – трифенилfosфин и циклопентадиен. Но, как и в случае ванадий-алюминиевой системы при полимеризации бутадиена, данные соединения мало влияют на эффективность

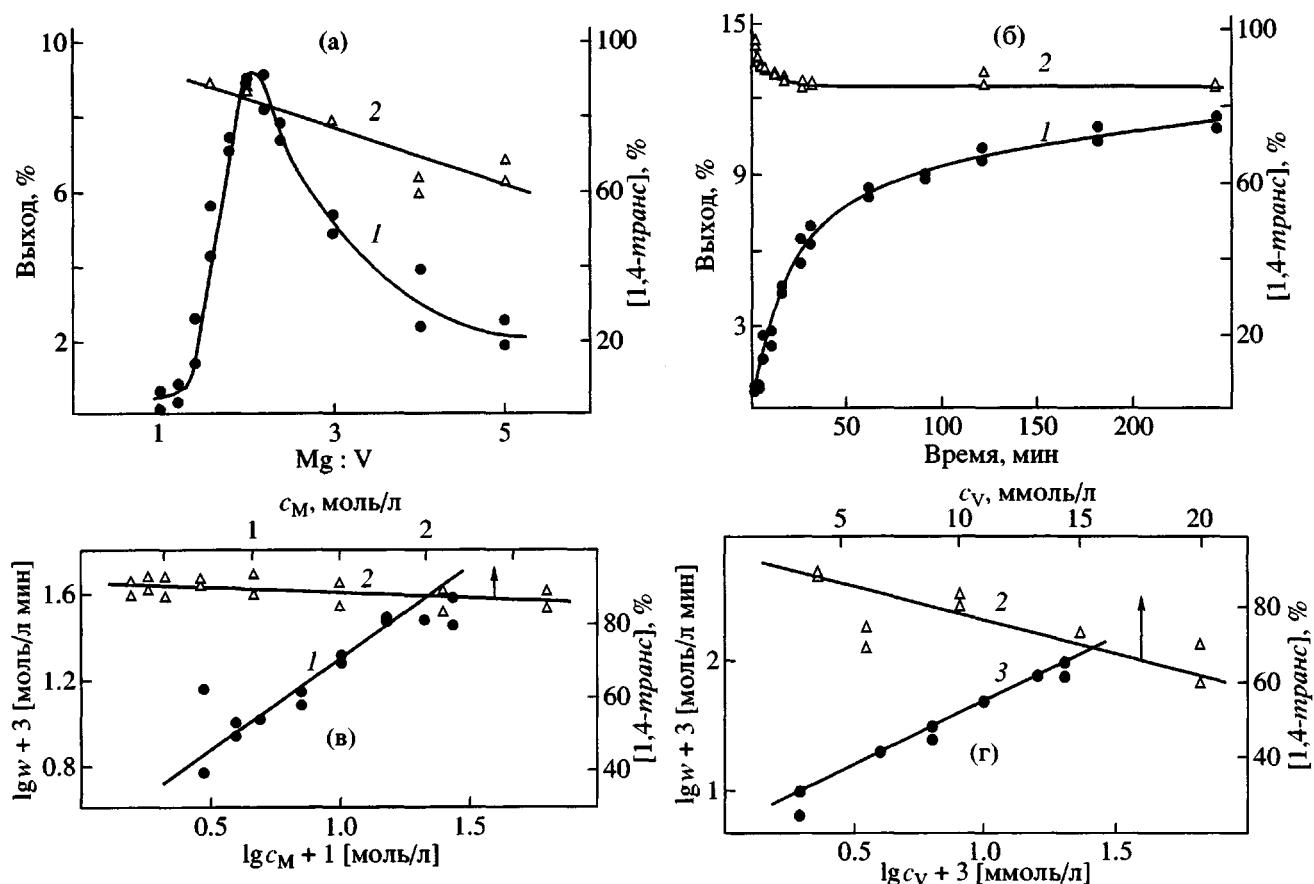


Рис. 1. Изменение выхода (1), микроструктуры ПБ (2) и скорости полимеризации бутадиена (3) от мольного соотношения Mg : V (а), времени полимеризации (б), концентрации мономера (в) и катализатора (г). Каталитическая система $\text{VOCl}_3\text{-MgRR}'$ получена *in situ*, толуол, температура полимеризации 25°C, $c_V = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, Mg : V = 2.0 (б-г), $c_M = 2.0$ моль/л (а, б, г), время полимеризации 1 ч (а) и 5 мин (в, г).

изученного комплекса, даже в эквимольных по отношению к V количествах. Поэтому кинетические параметры процесса полимеризации (k_p и c_a) находили из временных зависимостей молекулярных параметров полидиена, как в работе [7].

Микроструктуру ПБ определяли на спектрометре "Specord M-80". Молекулярные характеристики полимеров получали на гель-хроматографе "Waters", элюент толуол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты показали, что замена алюминийалкила на магнийорганическое соединение (МОС) не изменяет высокую *транс*-стереоспецифичность действия комплекса на основе VOCl_3 при синтезе ПБ. Сохраняется и экстремальная зависимость активности системы от соотношения сокатализатор : V (рис. 1а). Наблюдаемые отличия от каталитического комплекса, содержащего алюминийорганическое соединение (АОС), на-

пример триизобутилалюминий (ТИБА), при полимеризации бутадиена в близких условиях [5]: меньшая активность, сравнимое содержание 1,4-*транс*-звеньев.

В то же время оптимум эффективности изучаемой системы на основе МОС наблюдается при соотношении сокатализатор : V в 2 раза меньшем, чем в случае ванадий-алюминиевых катализаторов. Последнее, вероятно, связано с большей алкилирующей и восстановливающей способностью МОС (реактивы Гриньяра) по сравнению с алюминийалкилами. Концентрация 1,4-*транс*-структур в полученных продуктах понижается с 84 до 67% за счет изменения содержания 1,2-звеньев при варьировании соотношения Mg : V с 1.6 до 5.0 (рис. 1а). 1,4-Цис-звенья в ПБ не зафиксированы. Аналогичную картину наблюдали и при использовании АОС в качестве сокатализатора [5].

Найденная зависимость выхода и микроструктуры ПБ от соотношения компонентов катализа-

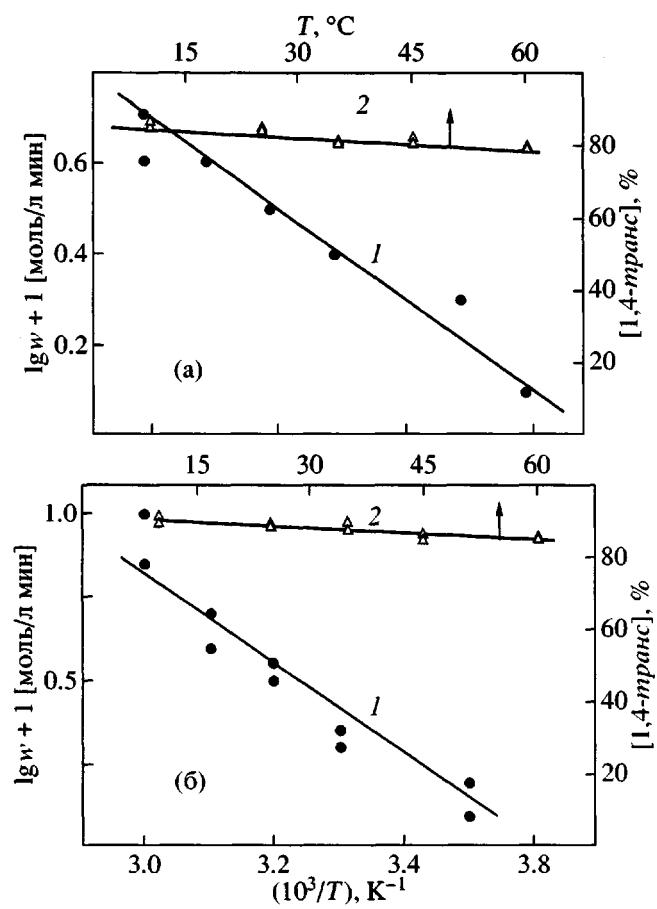


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации бутадиена (1) и микроструктуры ПБ (2) от температуры полимеризации. а – условия те же, что и на рис. 1в; б – катализитическая система VOCl_3 -пиперилен- MgRR' : 0°C , 30 мин, диен : $\text{V} = 5$, $c_M = 2.0 \text{ моль/л}$, $c_V = 5 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$, $\text{Mg} : \text{V} = 2.0$.

тора может иметь несколько причин. Во-первых, такая закономерность определяется изменением содержания V^{3+} в системе, как ранее было показано при полимеризации изопрена и изомеров пиперилена на ванадий-алюминиевых комплексах [8, 9]. Во-вторых, при варьировании исходного состава катализатора в системе будет меняться потенциальный набор магнийорганических производных (формирующих, предположительно, биметаллические АЦ в сочетании с производными переходного металла), которые образуются при взаимодействии диалкилмагния с окситрихлоридом ванадия, аналогично продуктам реакции триалкилалюминия с VOCl_3 [10].

На кинетических кривых при замене АОС на МОС индукционный период также не наблюдается (рис. 1б), т.е. инициирование существенно не влияет на скорость полимеризации бутадиена. В то же время анализ кинетической кривой в по-

лулогарифмических координатах показывает, что стационарность процесса сохраняется лишь на начальной стадии полимеризации, т.е. происходит гибель части активных центров. Имеет место некоторое понижение содержания 1,4-транс-звеньев с ростом конверсии мономера.

Как и в случае ванадий-алюминиевой системы, наблюдаются первые порядки полимеризации по мономеру (рис. 1в) и катализатору (рис. 1г), т.е. можно считать, что лимитирующей стадией реакции роста является комплексообразование мономера с активным центром. Микроструктура ПБ “ухудшается” с повышением концентрации как катализатора (c_V), так и мономера (c_M): происходит некоторое уменьшение содержания 1,4-транс-звеньев за счет роста 1,2-структур (рис. 1в, 1г). Такая взаимосвязь в случае вариации содержания катализитического комплекса в реакционной среде пока не имеет однозначного объяснения.

Влияние концентрации мономера на микроструктуру полидиена может быть связано с анти- π -изомеризацией π -алильных активных центров полимеризации, которые обычно образуются при входлении молекулы диена в активный центр катализатора [11]. Так, известно, что в случае титановых *цис*-регулирующих систем наблюдается повышение доли 1,4-транс-звеньев за счет понижения содержания 1,4-цис-структур при малых концентрациях бутадиена. Вероятно, схожие процессы изомеризации характерны и для изучаемого комплекса, поскольку “предшественниками” как 1,4-цис-, так и 1,2-звеньев в полидиенах являются анти- π -алильные активные центры [11]. Аналогичная картина наблюдалась и для ванадий-алюминиевой системы, но в интервале более низких концентраций [5].

При изменении температуры полимеризации в интервале 0–60°C содержание 1,4-транс-звеньев понижается с 83 до 78%, скорость полимеризации подчиняется аррениусовой зависимости (рис. 2а). Эффективная энергия активации E_a низка ($18.8 \pm 2.1 \text{ кДж/моль}$), но сравнима с аналогичной величиной при полимеризации бутадиена в присутствии катализитического комплекса VOCl_3 -ТИБА ($17.6 \pm 1.7 \text{ кДж/моль}$), т.е. природа “сокатализатора” не влияет на величину E_a .

Уже упоминалось, что на активность и стереоспецифичность действия циглеровских катализаторов (в том числе и ванадиевых) влияет способ их приготовления. Замена АОС на MgRR' не отражается существенно на полученных ранее закономерностях. Как и ожидалось, активность ванадий-магниевого катализитического комплекса II, приготовленного отдельно при 0°C , ниже, чем

комплекса I, т.е. сформированного *in situ* (рис. 3). Это связано с меньшей стабильностью σ -связей C–V по сравнению с π -аллильными активными центрами полимеризации [11]. Стереоспецифичность и эффективность системы II поникаются при увеличении времени выдерживания системы до начала полимеризации. Вероятно, происходит гибель части стереоспецифичных в отношении 1,4-структур, но менее стабильных активных центров катализатора, т.е. в системе присутствует несколько типов активных центров.

Несколько неожиданными оказались данные о влиянии на активность и стереоспецифичность ванадий-магниевой системы небольших добавок сопряженных диенов (бутадиена, изопрена, пиперилена) в момент ее формирования. Если для катализитического комплекса VOCl_3 –ТИБА наблюдается существенное увеличение активности уже при эквимольных количествах диенов [5], то в данном случае это влияние выражено незначительно (рис. 4). Система III по своей активности приближается к катализатору, сформированному *in situ*, лишь при содержании диенов в десятки раз больше эквимольных по отношению к V. Изменения стереоспецифичности при варьировании природы добавленного диена в изученных условиях не замечено. Правда, эффективность диенов как добавок повышается в ряду изопрен–бутадиен–пиперилен, что совпадает с рядом изменения стабильности π -аллильных комплексов переходных металлов с данными диенами [11].

В то же время катализитический комплекс III ведет себя несколько иначе, чем комплекс I при изменении температуры полимеризации. Хотя активность системы также подчиняется аррениусовой зависимости (рис. 2б), эффективная энергия активации полимеризации бутадиена в ее присутствии почти в 1.5 раза выше и равна 27.2 ± 2.5 кДж/моль. Это, вероятнее всего, связано с брутто-величиной энергии активации, в которую для комплекса, сформированного *in situ*, входит и E_a инициирования. Аналогичная картина наблюдалась и в случае ванадий-алюминиевого катализатора [5]. Транс-стереоспецифичность системы III понижается с повышением температуры полимеризации так же, как и в случае комплекса I (ср. рис. 2а и 2б).

При изучении кинетики полимеризации бутадиена в присутствии системы III (с пипериленом) показана и высокая стереоспецифичность катализатора при малых временах процесса (до 96–98% 1,4-транс-звеньев в первые минуты). В дальнейшем происходит “ухудшение” микроструктуры ПБ (рис. 5). Кинетическая кривая становится еще более растянутой во времени (ср. рис. 1б и 5).

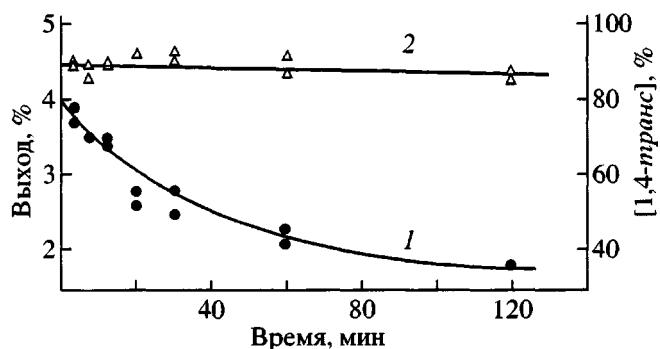


Рис. 3. Зависимость выхода (1) и микроструктуры ПБ (2) от времени формирования катализатора $\text{VOCl}_3\text{-MgRR}'$ при 0°C . Условия те же, что и на рис. 1а.

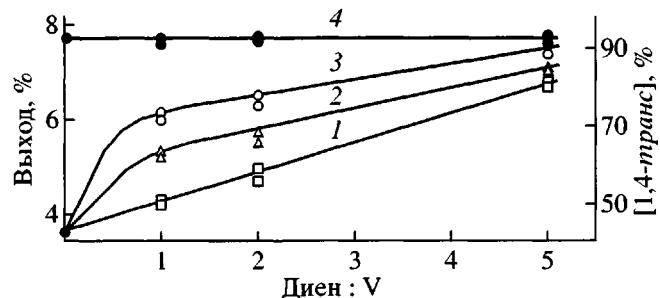


Рис. 4. Зависимость выхода (1–3) и микроструктуры ПБ (4) от мольного соотношения диен : V (1 – изопрен, 2 – бутадиен, 3 – пиперилен). Катализитическая система VOCl_3 –диен– MgRR' (0°C , 30 мин). Условия те же, что и на рис. 1а, $\text{Mg} : \text{V} = 2.0$.

Дальнейшие эксперименты были направлены на выяснение того, с каким параметром ванадиевого катализатора (k_p или c_a) связано понижение его активности при замене АОС на МОС. Как для комплекса I, так и для комплекса III, в отличие от ванадий-алюминиевого, наблюдается медленный линейный рост ММ в течение длительного времени (до 4 ч) (рис. 5). Значение k_p , вычисленное из временной зависимости молекулярной массы ПБ, мало зависит от способа приготовления катализатора и равно ~ 15 л/моль мин, т.е. на порядок ниже, чем в случае ванадий-алюминиевого комплекса (250 л/моль мин). Содержание активных центров в начальный момент полимеризации также несколько ниже (например, 5.3 мол. % для системы I против 6.4 мол. % от c_V для системы VOCl_3 –ТИБА) [5].

Зависимости микроструктуры ПБ от условий приготовления ванадий-магниевого комплекса и полимеризации в его присутствии во многом близки аналогичным закономерностям, получен-

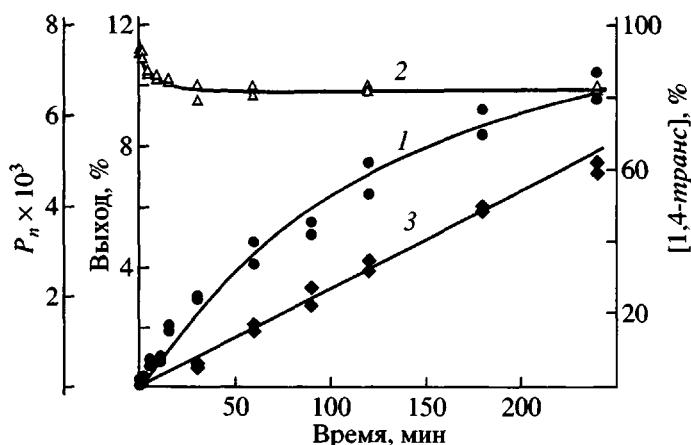


Рис. 5. Зависимость выхода (1), микроструктуры (2) и P_n ПБ (3) от времени полимеризации. Каталитическая система VOCl_3 —пиперилен— MgRR' (0°C , 30 мин, диен : $V = 5$). Условия те же, что и на рис. 1а, $\text{Mg} : V = 2.0$.

ным при полимеризации бутадиена на VOCl_3 -ТИБА [5]. Это позволяет сделать предположение о близости строения активных центров. Ввиду разницы в длине связей в Mg- и Al-содержащих мостиковых комплексах с V, последние должны по-разному проявлять себя при полимеризации. С другой стороны, МОС обладают более выраженной, чем в случае АОС, способностью образовывать различные ассоциаты [12]. Не исключено, что понижение активности ванадиевого катализатора при замене в нем АОС на диалкилмагний связано и с координацией МОС на вакантных местах активных центров, это создает препятствия для входления мономера. На конкуренцию за координацию на связи V-C в активном центре между диеном и МОС указывает, в частности, пониженная активность катализатора, приготовленного в присутствии диена по сравнению с каталитическим комплексом, сформированным *in situ*.

Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что природа металлоорганического соединения непереходного элемента, так называемого “сокатализатора” в ванадиевых системах циглеровского типа играет заметную роль, влияя на их активность с сохранением стереоспецифичности действия (в отличие от *цис*-регулирующих титановых и лантанидных систем [3, 4]). Это влияние заметно на стадии как формирования, так и функционирования активных центров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Boor I.J. Ziegler Natta Catalysis and Polymerization. New York; San Francisco: Academic, 1979.

- Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990.
- Марина Н.Г., Дувакина Н.В., Сабиров З.М., Глуховской В.С., Литвин Ю.А., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 1. С. 163.
- Монаков Ю.Б., Минченкова Н.Х., Глухов Е.А., Муллагалиев И.Р., Ионова И.А., Глуховской В.С., Литвин Ю.А. // Докл. РАН. 1998. Т. 360. № 4. С. 296.
- Муллагалиев И.Р., Кильдияров А.Р., Ионова И.А., Данилов В.Т., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 927.
- Новикова Е.С., Климов А.П., Паренаго О.П., Фролов В.М., Исагулянц Г.В., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 5. С. 1126.
- Козлов В.Г., Будтов В.П., Нефедьев К.В., Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 2. С. 411.
- Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р., Минченкова Н.Х., Муллагалиев И.Р., Минскер К.С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 4. С. 892.
- Монаков 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.
- Петров Г.Н., Коротков А.А. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. № 3. С. 632.
- Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1985.
- Weiss E. // J. Organomet. Chem. 1964. V. 2. № 4. P. 314.

The Kinetic Parameters of Butadiene Polymerization with a VOCl_3 -Dialkylmagnesium Catalyst System

Yu. B. Monakov, I. R. Mullagaliev, and E. Yu. Kharitonova

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Russia*

Abstract—The polymerization of butadiene with a $\text{VOCl}_3-(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Mg}(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$ catalyst system in toluene at 25°C was studied. The activity maximum of the system corresponds to a Mg : V ratio of 2.0, and the resulting polymer contains 84% *trans*-1,4 and 16% 1,2 units. The kinetic parameters of the polymerization were determined. It was shown that the replacement of traditional organoaluminum cocatalysts by the organomagnesium compounds in *trans*-regulating vanadium complex systems does not affect their stereospecificity but substantially influences the reactivity of active centers.