

УДК 678.044+66.097+541.64

ХИМИЯ

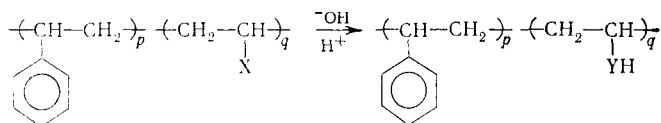
А. Д. ПОМОГАЙЛО, А. П. ЛИСИЦКАЯ, Н. С. ГОРЬКОВА,
Ф. С. ДЬЯЧКОВСКИЙ

ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

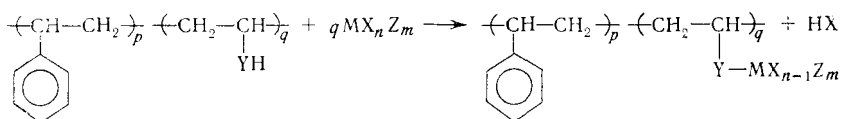
(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 8 VIII 1974)

Фиксация реакционного центра на носителе используется для придания каталитически активным частицам новых свойств или для управления вызываемых ими процессов. В последнее время удельный вес таких исследований неизмеримо вырос, чему способствовало открытие целого ряда специфических методов закрепления (иммобилизации) соединений переходных металлов на подложках, с одной стороны, а также значительные эффекты повышения активности, селективности и стационарного характера действия таких катализаторов, с другой стороны. Сравнительно недавно в качестве носителей для гомогенных и гетерогенных катализаторов начали применяться карбо- и гетероцепные полимеры, содержащие функциональные группы, способные осуществлять жесткую иммобилизацию переходных металлов (наиболее часто Rh, Pd, Ni, Ir, Co, W, Mo, Mn). В недавних работах (¹, ²) обобщены результаты применения таких катализаторов в реакциях гидрогенизации, изомеризации, гидроформилирования, олигомеризации. Имеются патентные сведения (³) об использовании соединений переходных металлов, нанесенных на макромолекулярные носители, в качестве компонентов комплексных катализаторов полимеризации и сополимеризации олефинов.

Нами разработаны (⁴, ⁵) методы нанесения соединений переходных металлов IVA — VIA или VIII группы периодической системы элементов (MX_nZ_m) на сополимеры стирола с мономерами неуглеводородного типа, дающими после полимераналогичных превращений функциональные группы, способные фиксировать MX_nZ_m . Наиболее удобными для этих целей оказались гидролизованые сополимеры стирола с винилацетатом (ССГВА), восстановленные сополимеры стирола с метилвинилкетонем, образующие соответственно после щелочного гидролиза или после восстановления с помощью $LiAlH_4$ сополимеры с гидроксильными группами, а также сополимеры стирола с акрилонитрилом, восстановление которых приводит к возникновению в сополимерах фрагментов с аминогруппами. Процесс иммобилизации соединений переходных металлов на таких носителях может быть представлен схемой:



X = OSOCH_3 , $-\text{C}=\text{N}$, $-\text{COCH}_3$; Y = $-\text{O}-$, $-\text{NH}$



$MX_nZ_m = \text{TiCl}_4, \text{VCl}_4, \text{VOCl}_3, (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2, \text{Ti}(\text{OR})_4$

Указанные сополимеры получали методом свободнорадикальной полимеризации, полимераналогичные реакции проводили известными методами (6). Полноту превращения функциональных групп контролировали химическим анализом и с помощью и.-к. спектров. Взаимодействие MX_nZ_m с полимерными носителями осуществлялось в инертной атмосфере в среде

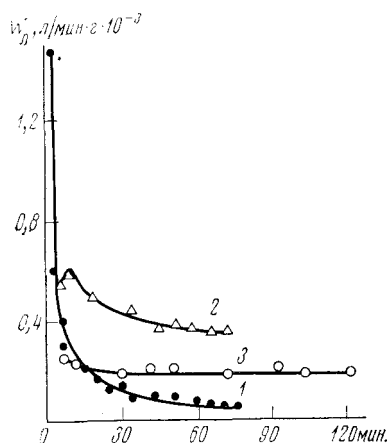


Рис. 1. Кинетика полимеризации этилена каталитическими системами $\text{VCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (в бензоле) (1), $\text{VCl}_3 - \text{O} - \text{ССГВА} - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (в гептане) (2) и $\text{TiCl}_3 - \text{O} - \text{ССГВА} - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (в гептане) (3) (70° , $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 10$ ат. $\text{Al}/\text{M} = 50$)

$\text{CCl}_4(\text{TiCl}_4, \text{VCl}_4 \text{ и } \text{VOCl}_3)$ или в бензоле ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4, (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$) с удалением из реакционной среды выделяющихся HCl или $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$. Конечный продукт либо сразу же выпадал в осадок, либо осаждался 5-кратным избытком *n*-гептана, таким же образом дважды пересаждался и высушивался на вакуум-фильтре, после чего он представлял собой мелкодисперсный порошок от светло-желтого до темно-коричневого цвета в зависимости от природы MX_nZ_m и концентрации $-\text{OH}-$ или NH_2- группы в исходном сополимере.

Кинетические кривые полимеризации этилена каталитическими системами на основе VCl_4 или TiCl_4 , нанесенных на ССГВА ($\text{VCl}_3 - \text{O} - \text{ССГВА}$ и $\text{TiCl}_3 - \text{O} - \text{ССГВА}$) представлены на рис. 1 (кривые 2, 3). Для сравнения приведено изменение скорости полимеризации во времени на обычной системе $\text{VCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (рис. 1, 1) в аналогичных условиях. Обращает на себя внимание

повышение стационарного характера полимеризации этилена системой $\text{VCl}_3 - \text{O} - \text{ССГВА} - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ по сравнению с обычной системой. В случае же $\text{TiCl}_3 - \text{O} - \text{ССГВА} - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ полимеризационный процесс протекает с постоянной скоростью в течение нескольких часов. Выход полиэтилена при этом достигает 30 кг/г переходного металла. Повышение скорости полимеризации может быть следствием увеличения константы скорости роста полимерной цепи или же повышения концентрации

Таблица 1

Значения $K_p^{\text{эфф}}$ и Эфф. при полимеризации этилена обычными и нанесенными катализаторами (бензол, 70°)

Каталитическая система	$K_p^{\text{эфф}}$, л/моль · сек	Эфф., моль PE / моль M
$\text{VCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	550—30	0,02
$\text{VCl}_3 - \text{O} - \text{ССГВА} - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	190	0,90
$\text{TiCl}_3 - \text{O} - \text{ССГВА} - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	80	0,85
$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3 - \text{O} - \text{ССГВА} - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	95	1,20
$\text{VOCl}_2 - \text{O} - \text{ССГВА} - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	165	0,75

активных центров (либо же результатом совместного действия этих факторов). Значения эффективной константы скорости роста цепи $K_p^{\text{эфф}}$ и эффективности использования соединений переходных металлов в образовании полимерных цепей — Эфф. (табл. 1) показывают, что $K_p^{\text{эфф}}$ для изученных систем являются величиной одного порядка, в то время как эффективность нанесенных соединений переходных металлов в полимеризации этилена возрастает больше, чем на порядок. Так, если исключить из рас-

смотрения возможность реакций регенерации активных центров, то практически каждый атом переходного металла, нанесенный на полимерную подложку, продуцирует полимерную цепь, в то время как степень использования соединений переходных металлов в обычных системах составляет лишь величину 1–2%. Это может быть следствием целого ряда факторов,

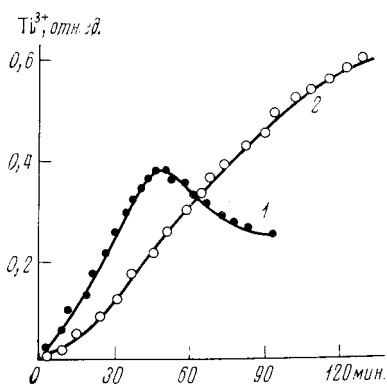


Рис. 2

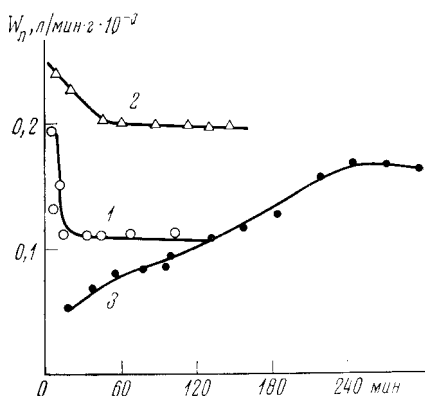


Рис. 3

Рис. 2. Сопоставление кинетики восстановления Ti^{4+} в системах $TiCl_4 - AlC_2H_5Cl_2$ (1) и $TiCl_3 - O - CCGVA - AlC_2H_5Cl_2$ (2) (бензол, 20° , $Al/Ti=50$)

Рис. 3. Полимеризация этилена гомогенными системами $Ti(OC_4H_9)_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$ (1) и $Ti(OC_4H_9)_3 - O - CCGVA - Al(C_2H_5)_2Cl$ в бензоле (2) и гетерогенной системой $Ti(OC_4H_9)_3 - O - CCGVA - Al(C_2H_5)_2Cl$ в гептане (3) (70° , $P_{C_2H_4}=10$ ат. $Al/Ti=50$)

одним из которых может быть замедление восстановления переходного металла на полимерном носителе. Так, на рис. 2 сопоставлено восстановление $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ в системах на основе $TiCl_4$. Видно, что в случае $TiCl_4$, нанесенного на ССГВА, равновесная концентрация Ti^{3+} не достигается даже в течение 2,5 час. восстановления.

Обращает на себя внимание и тот факт, что в случае фиксации на полимерном носителе компонент типичных гомогенных катализаторов полимеризации (например, $Ti(OC_4H_9)_4$ или $(C_2H_5)_2TiCl_2$) каталитический процесс в зависимости от природы растворителя может быть гомогенным (в бензоле) или гетерогенным (в гептане). Хотя в обоих случаях имеет место значительное повышение активности таких катализаторов, характер кинетических закономерностей различен (рис. 3).

Следует особо отметить отсутствие структурообразования при полимеризации этилена нанесенными катализаторами. В процессе полимеризации этилена на катализаторах, включающих соединения пяти- и четырехвалентного ванадия, при высоких скоростях роста цепи скорость образования пачек макромолекул превышает скорость свертывания макромолекул в клубки, в связи с чем в процессе полимеризации происходит кристаллизация и фибриллообразование полиэтилена (7). Возможно, на отсутствие структурообразования оказывает специфическое влияние полимерный носитель, собственно, как и на сам полимеризационный процесс. Не исключено также, что полистирольные фрагменты в ССГВА могут оказывать модифицирующее действие на полимеризацию, как это известно для низкомолекулярных ароматических соединений (8). Важно, что катализаторы на основе соединений переходных металлов на полимерных носителях позволяют с высокой эффективностью получать и сополимеры этилена с пропиленом с практически любым содержанием пропиленовых звеньев в них.

Можно полагать, что описанные носители могут найти применение для иммобилизации активных центров в широком кругу каталитических систем, в том числе и в биологических процессах (недавно такие методы иммобилизации обобщены в монографии ⁽⁹⁾).

Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
12 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Z. M. Michalska, D. E. Webster, *Platinum Metals Rev.*, v. 18, 65 (1974). ² E. O. Evans, C. U. Pittman et al., *J. Organomet. Chem.*, v. 67, 295 (1974). ³ Фр. пат. №№ 1405371, 1588369, 1475927, 1518052, 1507365; Англ. пат. № 834217; Бельг. пат. №№ 706659, 690008. ⁴ А. Д. Помогайло, А. П. Лисицкая и др., XVIII Конфер. по высокомолек. соед. Программа — тезисы, Казань, 2—6 VII 1973, «Наука», 1973, стр. 58. ⁵ А. Д. Помогайло, А. П. Лисицкая и др., Авт. свид. № 442187; Бюлл. изобр., № 33 (1974). ⁶ Химические реакции полимеров. Под ред. Е. Феттеса, М., 1967. ⁷ П. Е. Матковский, А. Д. Помогайло, Г. А. Бейхольд, В сб. Физико-химия нефти и нефте-химический синтез, Алма-Ата, 1970, стр. 209. ⁸ Г. А. Разуваев, К. С. Минскер и др., *Высокомолек. соед.*, т. 4, 1833 (1972); т. 6, 1656 (1964); т. 7, 39 (1965). ⁹ C. R. Zabor-sky, *Immobilized Enzymes*, Cleveland, 1973.