

УДК 542.952.693:543.422.25

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. Б. МОНАКОВ, член-корреспондент АН СССР С. Р. РАФИКОВ,
А. М. ИВАНОВА, Н. Х. МИНЧЕНКОВА, И. Г. САВЕЛЬЕВА

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ РАДИКАЛА В ТРИАЛКИЛАХ АЛЮМИНИЯ НА ИОННО-КООРДИНАЦИОННУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ДИЕНОВ

Алюминийорганический компонент при взаимодействии с соединением переходного металла, как известно, выполняет роль алкилирующего агента, восстановителя, комплексообразователя и стабилизатора активных центров (¹, ²). Однако нет однозначных данных о влиянии величины радикала алюминийорганического соединения (АОС) на активность и стереоспецифичность каталитических комплексов при полимеризации α -олефинов и диенов. В данной работе приводятся результаты исследования полимеризации бутадиена и изопрена на «титановых» каталитических системах с использованием высших алюминийорганических соединений на основе α -олефинов.

Таблица 1

Влияние природы АОС на микроструктуру полибутадиена и полиизопрена

АОС	Бутадиен						Изопрен			
	TiJ ₂ Cl ₂			Ti(OC ₄ H ₉) ₄			TiCl ₄			
	1,4-цис	1,4-транс	1,2	1,4-цис	1,4-транс	1,2	1,4-цис	1,4-транс	3,4	1,2
Al(<i>iso</i> -C ₄ H ₉) ₃	91	4	5	26	3	71	96	2	2	—
Al(C ₇ H ₁₅) ₃	90	5	5	24	3	73	97	1	2	—
Al(C ₈ H ₁₇) ₃	91	5	4	25	2	73	96	2	2	—
Al(C ₁₀ H ₂₁) ₃	90	5	5	25	3	72	97	2	1	—

Высшие АОС были получены реакцией переалкилирования триизобутилалюминия гептеном, октеном, деценом (³). Данные анализа АОС соответствовали справочным и расчетным константам (⁴). Исследование полимеризации проводили при 22°С дилатометрическим и гравиметрическим методом в условиях, исключающих попадание влаги и воздуха в систему. При гомогенной полимеризации бутадиена в дилатометр с толуольным раствором мономера вводили последовательно АОС и TiJ₂Cl₂ или Ti(OC₄H₉)₄, в опытах с изопреном гетерогенный каталитический комплекс, полученный при смешении TiCl₄ и АОС, вводили в дилатометр, в котором находился толуольный раствор изопрена. Полимеризацию прекращали, добавляя этанол. Затем полимер высаживали в этанол с добавкой ионола и сушили до постоянной массы. Влияние мольного соотношения Al/Ti изучалось в интервале 0,8—1,4 для изопрена и 4—12 для бутадиена. В табл. 1 представлены данные по определению микроструктуры полимеров для исследованных АОС.

Из данных табл. 1 следует, что природа заместителя у атома алюминия не оказывает заметного влияния на микроструктуру полидиенов. Результаты определения микроструктуры для различных соотношений Al/Ti показывают, что в изученном интервале соотношений микроструктура полимеров остается практически постоянной. Полученные данные позволя-

ют предположить, что изменение природы алюминиевого компонента и его концентрации в каталитическом комплексе (для приведенных соотношений Al/Ti) не оказывает влияния на строение активного центра полимеризации, формирующего микроструктуру полимера. Это подтверждают результаты проведенных нами э.п.р. исследований. Оказалось, что форма сигналов э.п.р., отражающая структуру активных центров при полимеризации бутадиена на TiJ_2Cl_2 (5) и $Ti(OC_4H_9)_4$ (6), определяется строением титановой компоненты и не зависит от длины радикала АОС.

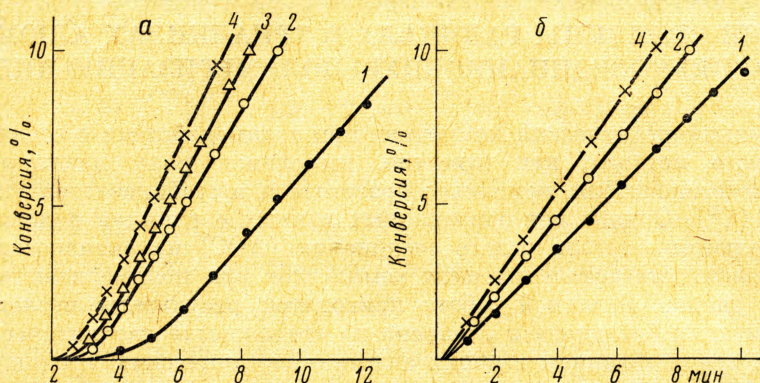


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации бутадиена на TiJ_2Cl_2 (а) и изопрена на $TiCl_4$ (б) и AlR_3 , где $R = \text{изо-}C_4H_9$ (1), C_7H_{15} (2), C_8H_{17} (3) и $C_{10}H_{21}$ (4)

На рис. 1 показаны типичные кинетические кривые полимеризации диенов на каталитических системах, содержащих АОС с разной длиной радикала. Кривые полимеризации приведены для тех соотношений Al/Ti , при которых наблюдается максимальная скорость полимеризации. Как следует из представленных данных, увеличение длины углеводородного радикала у атома алюминия приводит к повышению каталитической активности систем, а при полимеризации бутадиена — к уменьшению времени индукционного периода. В табл. 2 приведены результаты определения скорости w и суммарной энергии активации (из Аррениусовской зависимости скорости в интервале $15-50^\circ C$) процесса полимеризации для исследованных систем.

При полимеризации этилена на растворимых каталитических системах $(C_5H_5)_2TiCl_2 - AlR_2Cl$ (где $R = C_2H_5$ и C_8H_{17}) повышение активности катализатора при увеличении размеров радикала у атома алюминия связывают с уменьшением прочности связи $Ti-C$ вследствие ослабления электронодонорных свойств заместителей с большим числом углеродных атомов (7). Это сказывается на уменьшении времени индукционного периода и увеличении начальных скоростей полимеризации (рис. 1), но по мере увеличения длины полимерной цепочки, находящийся на ее конце радикал R не должен оказывать практического влияния на прочность связи $Ti-C$, т. е. на скорость реакции роста. Однако полученные нами результаты исследования кинетики полимеризации свидетельствуют о том, что повышение скорости при увеличении длины радикала АОС наблюдается и при глубоких степенях конверсии.

Представлялось интересным сравнить восстанавливающую способность различных АОС. На рис. 2 приведены данные полярографического определения, проведенного аналогично (8), различных валентных форм титана для каталитической системы на основе $Ti(OC_4H_9)_4$ с $Al(\text{изо-}C_4H_9)_3$ и $Al(C_7H_{15})_3$. Полученные результаты показывают, что концентрация оставшегося $Ti(IV)$ в системе как для $Al(\text{изо-}C_4H_9)_3$, так и для $Al(C_7H_{15})_3$

практически одинакова (54—55%), что говорит о близкой восстанавливающей способности этих АОС. В то же время, концентрация $Ti(III)$ выше, а $Ti(II)$ ниже для каталитической системы на основе $Al(C_7H_{15})_3$ по сравнению с $Al(изо-C_4H_9)_3$ ($Ti(III)$ — 33 и 27%, $Ti(II)$ — 12 и 19% соответственно). Повышение концентрации $Ti(III)$ в каталитическом комплексе с тригептилалюминием свидетельствует о большей способности высших АОС стабилизировать соединения $Ti(III)$.

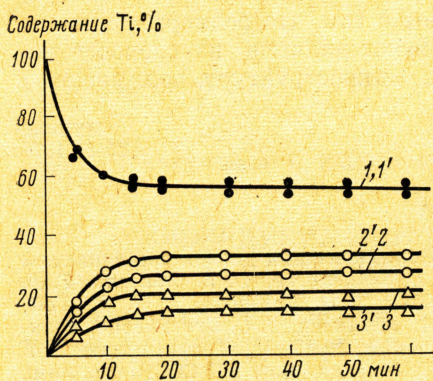


Рис. 2

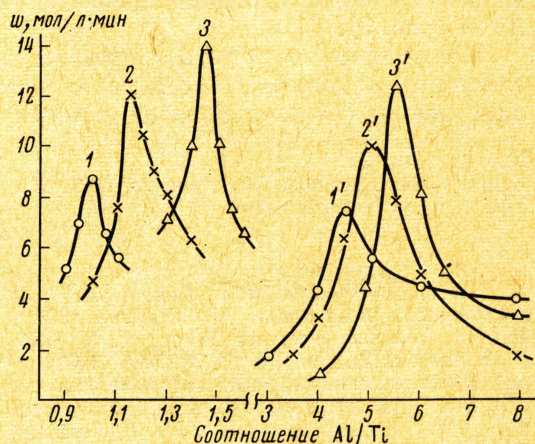


Рис. 3

Рис. 2. Содержание титана разной валентности в каталитической системе $Ti(OC_4H_9)_4$ и AlR_3 . 1, 2, 3 — $Al(изо-C_4H_9)_3$; 1', 2', 3' — $(C_7H_{15})_3$, 1 и 1' — $Ti(IV)$, 2 и 2' — $Ti(III)$, 3 и 3' — $Ti(II)$. Условия опыта: $[Ti(OC_4H_9)_4] = 5 \cdot 10^{-2}$ мол/л, $Al/Ti = 8$

Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации от соотношения Al/Ti для изопрена ($w \cdot 10^3$) на $TiCl_4$ (1, 2, 3) и бутадиена ($w \cdot 10^3$) на TiJ_2Cl_2 (1', 2', 3') и AlR_3 , где $R = изо-C_4H_9$ (1 и 1'), C_7H_{15} (2 и 2'), $C_{10}H_{21}$ (3 и 3')

Была исследована также зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера и компонентов каталитического комплекса: соединений титана и АОС. Как при полимеризации бутадиена на гомогенных каталитических системах, так и при полимеризации изопрена на гетерогенном катализаторе с участием АОС с различной длиной радикала порядки реакции по мономерам (в области концентрации $0,5-1,7$ мол/л) и титановым соединениям ($0,5-1,1 \cdot 10^{-3}$ мол/л) оказались равными единице, что совпадает с результатами, полученными для $Al(изо-C_4H_9)_3$ при полимеризации бутадиена ⁽⁹⁾ и изопрена ⁽¹⁰⁾.

Зависимость скорости полимеризации от концентрации АОС (или изменении соотношения Al/Ti при постоянной концентрации титана) имеет более сложный характер: сначала скорость полимеризации возрастает,

Таблица 2

Зависимость скорости и энергии активации E процесса полимеризации бутадиена и изопрена от длины радикала АОС

АОС	Бутадиен (TiJ_2Cl_2)		Изопрен ($TiCl_4$)	
	$w \cdot 10^2$, мол/л·мин	E , ккал/моль	$w \cdot 10^3$, мол/л·мин	E , ккал/моль
$Al(изо-C_4H_9)_3$	7,6	11	9,0	10
$Al(C_7H_{15})_3$	10,3	9	12,0	8
$Al(C_8H_{17})_3$	11,2	8	13,0	7
$Al(C_{10}H_{21})_3$	12,7	7	14,0	6

а затем начинает уменьшаться (рис. 3). Экстремальный характер кривых объясняется, вероятно, тем, что вначале с ростом концентрации АОС возрастает число активных центров, а затем при дальнейшем повышении соотношения Al/Ti оно уменьшается. Гибель активных центров по мере увеличения соотношения Al/Ti происходит, по аналогии с ⁽⁸⁾, за счет дальнейшего восстановления активного $Ti(III)$ в неактивный $Ti(II)$. Интересно отметить, что по мере роста радикала АОС при полимеризации диенов максимум скорости смещается в сторону больших соотношений Al/Ti (рис. 3).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что размеры радикала алюминийорганического соединения оказывают влияние на скорость полимеризации 1,3-диенов, но не влияют на микроструктуру полимеров.

Институт химии
Башкирского филиала Академии наук СССР
Уфа

Поступило
25 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Долгопоск, К. Л. Маковецкий и др., Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов, М., «Наука», 1968.
- ² E. Schoenberg, D. L. Chalfant, T. L. Hanlon, Am. Soc. Polymer Prepr., v. 5, 1046 (1964); I. D. McKenzie, P. J. T. Tait, D. R. Burfield, Polymer, v. 13, 307, 321 (1972).
- ³ А. Ф. Жигач, Д. С. Стасиневич, Реакция и методы исследования органических соединений, № 10, М., Госхимиздат, 1961, стр. 255.
- ⁴ Н. Ф. Ланкова, А. У. Баишева, К. С. Минскер, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 648.
- ⁵ Л. С. Бреслер, И. Я. Поддубный, И. Ю. Церетели, Высокомолек. соед., Б11, 151 (1969).
- ⁶ H. Hirai, K. Hiraki et al., J. Polymer Sci., Part A-1, v. 8, 2393 (1970).
- ⁷ G. Henrici-Olive, S. Olive, J. Polymer Sci., Part B, v. 8, 205, 271 (1970).
- ⁸ Ю. Б. Монаков, С. Р. Рафиков и др., Высокомолек. соед., т. А17, 2631 (1975).
- ⁹ Л. С. Бреслер, В. А. Гречановский и др., Высокомолек. соед., т. А11, 1165 (1969); C. C. Loo, C. C. Hsu, Canad. J. Chem. Eng., v. 52, 374 (1974).
- ¹⁰ А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, В сб.: Полимеризация изопрена комплексными катализаторами, М.-Л., «Химия», 1964, стр. 14. А. М. Saltmann; W. E. Gibbs, J. Am. Chem. Soc., v. 80, 5615 (1958).