

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ВЛИЯНИЕМ
ГОМОГЕННЫХ «КОБАЛЬТОВЫХ» КАТАЛИТИЧЕСКИХ
СИСТЕМ**

***B. H. Згонник, B. A. Долгоплоск, N. I. Николаев,
B. A. Кропачев***

Как известно, большинство катализитических систем, применяемых для стереоспецифической полимеризации, характеризуются тем, что возникновение цепи и ее рост совершаются на поверхности твердой фазы нерастворимого катализитического комплекса [1—4], что в значительной мере затрудняет изучение основных закономерностей процесса полимеризации.

Известны также гомогенные катализитические системы, которые в отдельных случаях позволяют получать стереорегулярные полимеры. К ним относятся системы на основе растворимых в углеводородах литийорганических соединений [5—7] и системы, содержащие некоторые комплексные соединения кобальта [8, 9].

Настоящая работа посвящена изучению некоторых закономерностей процесса полимеризации бутадиена под влиянием катализитической системы, состоящей из пиридинового комплекса хлористого кобальта и диэтилалюминийхлорида.

Обсуждение результатов

В отличие от систем циглеровского типа, в которых катализитическое действие связано с возникновением твердой фазы, в рассматриваемом случае не наблюдается появление осадка ни в начальный момент, ни в процессе полимеризации. Гомогенность системы установлена по характеру рассеяния света раствором катализитического комплекса.

Изменение молекулярного веса полимера в зависимости от концентрации пиридинового комплекса хлористого кобальта. Указанную зависимость изучали при 2° в интервале концентраций CoCl_2 $4,6 - 41,4 \cdot 10^{-6}$ моля и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, равной $5,4 \cdot 10^{-3}$ моля на моль мономера. Процесс полимеризации проводили в течение 3 час. Глубина полимеризации в большинстве опытов составляла $\sim 80\%$. Полученные данные (см. рис. 1 и 2) приводят к заключению, что зависимость молекулярного веса полимера от концентрации CoCl_2 в исследованном интервале концентрации определяется формулой: $M = Kc^{-1/2}$, где M — вязкостный молекулярный вес, c — молярная концентрация $[\text{CoCl}_2]$ в мономере. Изменение соотношения между алюминийорганическим соединением и хлористым кобальтом при постоянной концентрации последнего не оказывает заметного влияния на молекулярный вес, что иллюстрируется экспериментальными данными (рис. 3).

Найденная зависимость молекулярного веса от концентрации CoCl_2 , по-видимому, указывает на то, что обрыв полимерной цепи происходит в результате встречи двух активных центров.

Изменение молекулярного веса с глубиной процесса полимеризации. Если обрыв цепи не связан с дезактивацией «кобальтового» катализитического комплекса, то можно ожидать, что по мере повышения глубины полимеризации бутадиена в рас-

творах, в связи с постепенным увеличением соотношения катализатора: мономер, должно наблюдаться непрерывное уменьшение молекулярного веса полимера. Как показано на рис. 4 (кривая 2), в случае полимеризации раствора бутадиена в бензole при 14° средний молекулярный вес заметно понижается (с 260 000 при конверсии 10% мономера до 180 000 при конверсии 80%). При понижении температуры полимеризации в рас-

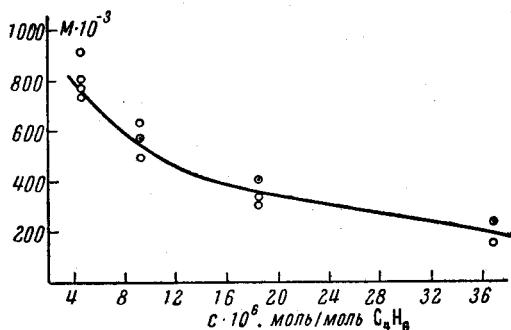


Рис. 1

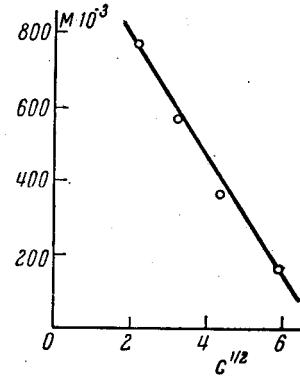


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость молекулярного веса полимера от концентрации кобальтпиридинового комплекса.

Концентрация $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Py}_2 = 4,6 - 36,8 \cdot 10^{-6}$ моль/моль C_4H_6 ; концентрация $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} = 5,4 \cdot 10^{-8}$ моль/моль C_4H_6 .

Рис. 2. Зависимость молекулярного веса полимера от квадратного корня из концентрации кобальтпиридинового комплекса

творе в бензole до 2° (кривая 1) наблюдается значительное повышение вязкости раствора, связанное с образованием более высокомолекулярного полимера уже на первых стадиях полимеризации. В связи с сильным повышением вязкости системы по мере увеличения глубины полимеризации

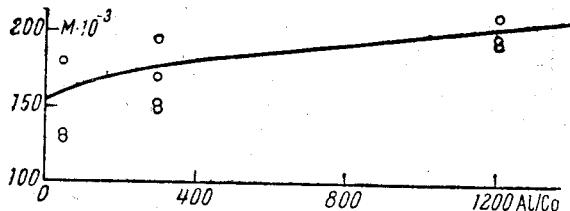


Рис. 3. Зависимость молекулярного веса полимера от соотношения концентраций кобальтпиридинового комплекса и хлористого диэтилалюминия.

Температура полимеризации 2°. Концентрация $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Py}_2 = 18,4 \cdot 10^{-6}$ моль/моль C_4H_6 ; концентрация $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} = 0,9 - 32,5 \cdot 10^{-8}$ моль/моль C_4H_6 .

в данном случае наблюдается определенная тенденция к росту молекулярного веса, связанная, по-видимому, с диффузионными затруднениями для реакции обрыва цепи.

Для рассматриваемой системы характерно образование высокомолекулярного продукта в начальной стадии процесса, что принципиально отличает ее от систем с участием литийорганических соединений, для которых характерным является непрерывный рост молекулярного веса с глубиной полимеризации. Естественно, что наблюданная аналогия между гомогенной «кобальтовой» системой и радикальным инициированием полимеризации носит только формальный характер, так как в первом слу-

чае мы имеем дело с истинным катализом, поскольку реакции обрыва цепи, по-видимому, приводят к регенерации активных центров. В отличие от радикального инициирования, для которого при 2° характерно образование полибутадиена, содержащего все 1,4-звенья в *транс*-конфигурации (>80%), «кобальтовые» системы приводят к полибутадиену, содержащему около 90% 1,4-цис-звеньев, 6% *транс*-1,4-звеньев и 4% 1,2-звеньев.

Как известно, при полимеризации диенов под влиянием гетерогенных катализаторов циглеровского типа образуются полимеры с узким молекулярно-весовым распределением, что обусловлено спецификой реакции отрыва расщущей полимерной цепи от поверхности катализатора, а также ее вытеснением исходным металлорганическим соединением [10]. Обрыв или передача цепи при поли-

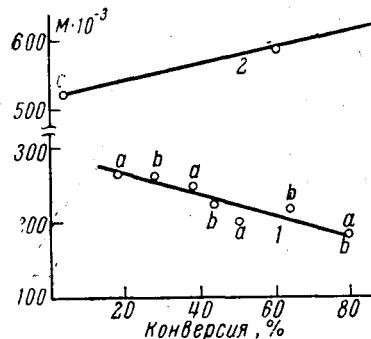


Рис. 4. Зависимость молекулярного веса полимера от глубины полимеризации.

Температура полимеризации: 1 — 2°; 2 — 14°; a, b — данные параллельных опытов. Концентрация $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Ру}_2 9,2 \cdot 10^{-6}$ моль/моль C_4H_6 ; концентрация $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} 5,4 \cdot 10^{-6}$ моль/моль C_4H_6 .

меризации под влиянием гомогенного «кобальтового» катализатора по установленной нами зависимости приводит к широкому молекулярно-весовому распределению, что подтверждается экспериментальными данными,

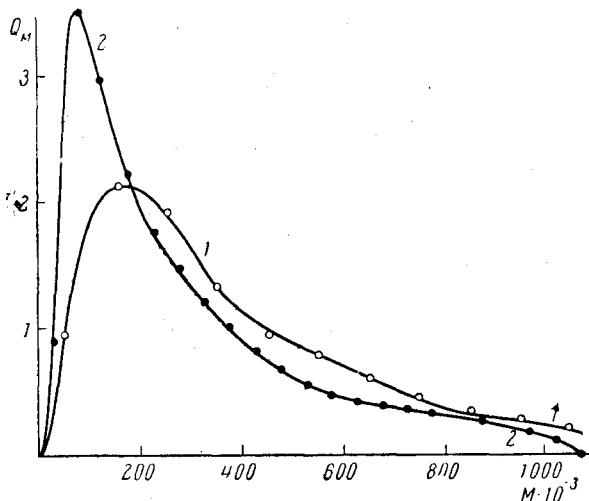


Рис. 5. Молекулярно-весовое распределение двух образцов полибутадиена, полученных при концентрации $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Ру}_2 9,6 \cdot 10^{-6}$ (1) и $18,4 \cdot 10^{-6}$ (2) моль/моль C_4H_6 .

Температура полимеризации 2°. Мол. вес 1 — 412 000; 2 — 289 000

приведенными для двух образцов полибутадиена, полученных при концентрации $\text{CoCl}_2 7,8 \cdot 10^{-6}$ (кривая 1) и $15,6 \cdot 10^{-6}$ (кривая 2) моля на моль бутадиена (рис. 5)*.

Экспериментальная часть

Растворители. В качестве растворителя для приготовления катализатора и проведения полимеризации использовался бензол марки х. ч. для криоскопии. Предварительно бензол сушили натриевой проволокой и перегоняли над натрием

* Молекулярно-весовые распределения полимеров определены сотрудником ВНИИСК В. Гречановским.

в токе очищенного от кислорода сухого аргона в тщательно высушенный сосуд Шленка, откуда по мере надобности его брали для опытов.

Приготовление катализитического комплекса. В круглодонную колбу, из которой предварительно был откачен воздух и заменен сухим аргоном, вводили 2 г безводного хлористого кобальта, 1000 мл сухого бензола и 2 г сухого пиридина. При энергичном перемешивании при комнатной температуре образующийся комплекс $\text{CoCl}_2\text{-пиридин}$ частично переходил в раствор, который приобретал темно-синий цвет. Раствор фильтрованием отделяли от нерастворимой твердой части и переводили в среде сухого аргона в сосуд Шленка. Анализ этого раствора показал, что он содержит около 0,1 г/л растворенного хлористого кобальта (0,097 г/л).

В другом сосуде Шленка, также в среде сухого аргона, приготавливали бензольный раствор хлористого диэтилалюминия концентрации, равной 0,05 или 1 моль/л. Для приготовления активного катализитического комплекса растворы компонентов катализатора смешивали в бензольном растворе в атмосфере аргона.

Пример: К 100 мл бензола при перемешивании последовательно добавляют 1 мл бензольного раствора хлористого диэтилалюминия (концентрация 1 моль/л) и 4 мл раствора пиридинового комплекса хлористого кобальта (концентрация 0,00084 моль/л). Приготовленный катализитический комплекс представлял собой прозрачный раствор.

Гомогенность устанавливали по характеру рассеяния света раствором катализитического комплекса.

Полимеризация. Предварительными опытами было установлено, что катализитический комплекс, приготовленный описанным выше способом, сохраняет свою активность, если его выдерживают при комнатной температуре в отсутствие мономера не более 30 мин. При дальнейшем выдерживании активность его заметно падает. Катализитический комплекс, выдержанный в течение 48 час., полностью теряет свою активность.

Полимеризацию проводили в растворе в бензоле в стеклянных ампулах с тонкими внутренними перегородками. Концентрация мономера не превышала 15 вес.%. При нагревании ампулы до 250° из обеих ее частей тщательно откачивали воздух. После охлаждения ампулы в одну из ее частей перегоняли из мерника мономер, предварительно высушенный литийбутилом, в другую часть ампулы в среде аргона наливали растворы компонент катализитического комплекса и бензол. Запаянную с обоих концов ампулу помещали в термостат. Через 15–20 мин. внутреннюю перегородку ампулы разбивали бойком и содержимое обеих частей ампулы перемешивали. Полимеризация начиналась сразу же после смешения мономера с катализитическим комплексом. Через 2–3 часа после начала полимеризации ампулу вскрывали, полимер высаживали спиртом, отмывали от катализатора и сушили в вакууме при 40°. Молекулярный вес полимеров определяли вискозиметрическим методом, применяя формулу $M = 4,9 + 1,11 \lg [\eta]$ [11], где M — молекулярный вес полимера, $[\eta]$ — характеристическая вязкость.

Выводы

Изучались закономерности процесса полимеризации бутадиена под влиянием катализитической системы, состоящей из пиридинового комплекса хлористого кобальта и хлористого диэтилалюминия. Установленная зависимость между молекулярным весом полимера и концентрацией катализитического комплекса указывает на «рекомбинационный» механизм обрыва цепи. В соответствии с этим полимер характеризуется широким молекулярно-весовым распределением. С повышением глубины процесса полимеризации бутадиена в растворах наблюдается постепенное снижение молекулярного веса, связанное с изменением соотношения мономер: катализитический комплекс. Повышение вязкости системы приводит к возрастанию молекулярного веса в связи с диффузионными затруднениями для реакций «рекомбинации».

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 IV 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ziegler, H. Martin H., *Brennstoff-Chemie*, 35, 321, 1954.
2. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chemie*, 67, 541, 1955.
3. G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1708, 2013, 1955; G. Natta, P. Corradini, *Angew. Chemie*, 68, 615, 1956.
4. N. G. Gaylord, H. F. Mark, *Linear and stereoregular addition polymers*, New York—London, 1959.
5. R. S. Stear, L. E. Forman, *J. Polymer Sci.*, 41, 381, 1960; A. K. Tolosky, C. E. Rogers, *J. Polymer Sci.*, 41, 73, 1959.

6. K. F. o' Driscoll, A. K. Tolbolsky, J. Polymer Sci., 35, 259, 1959.
7. А. А. Коротков, С. П. Мценгендлер, В. Н. Красулина, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., Секция II, стр. 208.
8. Ж. Натта, Бюллетень изобретений, № 3 (1960), патент № 126061.
9. Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, Е. К. Хренникова, Е. И. Кузнецова, К. Г. Голодова, Докл. АН СССР, 135, 847, 1960.
10. G. Natta, I. Pasquon, Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Sc. fis., 26, 617, 1959; G. Natta, I. Pasquon, E. Giachetti, Chim. e Ind., 40, 97, 1958; С. Е. Бреслер, М. И. Мосевичкий, И. Я. Поддубный, А. Н. Чеснокова, Ж. техн. физики, 28, 2487, 1958; С. Е. Бреслер, М. И. Мосевичкий, И. Я. Поддубный, Шигуани, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 290.
11. И. Я. Поддубный, Э. Г. Эренбург, Техн. отчет ВНИИСК им. Лебедева за 1960 г., стр. 265.

INVESTIGATION OF POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF HOMOGENEOUS CATALYTIC «COBALT» SYSTEMS

*V. N. Zgonnik, B. A. Dolgoplosk, N. I. Nikolaev,
V. A. Kropachev*

С у м м а г у

The correlations governing the polymerization of butadiene in the presence of a catalytic system comprising a pyridine complex of cobalt chloride and diethyl aluminum chloride have been investigated. The dependence found between the molecular weight of the polymer and the concentration of the catalytic complex points out to a «recombination» mechanism of chain termination. With increasing degree of polymerization in solution a gradual diminishing of the molecular weight of the polymers is observed, associated with change in the monomer-catalyst ratio. An increase in viscosity of the system leads to an increase in molecular weight caused by retardation of recombination due to hindrance of diffusion.