

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1965

УДК 66.095.264+678.76

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДЫ НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА НА ГОМОГЕННЫХ «КОБАЛЬТОВЫХ» КАТАЛИЗАТОРАХ

**В. Н. Згонник, Б. А. Долгоплоск, Н. И. Николаев,
В. А. Кропачёв**

Ранее рядом авторов [1—4] были изучены основные закономерности процесса полимеризации бутадиена под влиянием катализитических систем, состоящих из растворимых в углеводородах комплексных солей хлористого кобальта и диалкилалюминийхлоридов. В результате проведенных исследований определены количественные зависимости скорости процесса молекулярного веса и молекулярно-весовых распределений полимеров от концентрации компонентов каталитической системы и условий полимеризации. В связи с тем, что в ходе дальнейших исследований было установлено промотирующее влияние воды на процесс полимеризации [4], представлялось необходимым изучить некоторые закономерности процесса в условиях коактивации системы водой.

Методика исследования отличалась от использованной нами ранее [3] тем, что для удаления следов влаги растворители и мономер некоторое время выдерживали над литийбутилом при $+20^\circ$ и -10° соответственно, после чего их конденсировали в реакционные ампулы, предварительно прогретые при 250° и остаточном давлении 10^{-3} мм.

Изучение влияния воды на скорость полимеризации и молекулярный вес полимера проводили в растворе в бензоле при 20° ; концентрации составляли $\text{CoCl}_2\text{Py}_2 \cdot 2,46 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} \cdot 1,58 \cdot 10^{-2}$ моль/л мономера $1,27$ моль/л. Воду вводили в систему порциями влажного бензола, содержание воды в котором определяли титрованием по Фишеру. Концентрацию добавляемой воды изменяли от 0 до $6,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Соотношение $\text{CoCl}_2\text{Py}_2 / \text{H}_2\text{O}$ изменяли от 1 : 5,6 до 1 : 284, при этом соотношение $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} / \text{H}_2\text{O}$ изменялось от 115 : 1 до 2,25 : 1. Глубина полимеризации в данной серии опытов и последующих составляла 28—32 %. Приведенные молекулярные веса полимеров соответствуют этой конверсии.

Из экспериментальных данных, приведенных на рис. 1, *a* следует, что при введении очень малых количеств воды наблюдается резкое повышение скорости процесса (кривая 1) и заметное увеличение молекулярного веса полимера (кривая 2).

Дальнейшее увеличение количества воды вызывает значительное снижение скорости полимеризации. В интервале соотношений $\text{Al} / \text{H}_2\text{O} = 0,09 / 0,30$ молекулярный вес практически не изменяется. При большей концентрации воды наблюдается постепенное уменьшение молекулярного веса полимера. Известно [4], что при введении в систему небольших количеств AlCl_3 , реагирующего с избытком R_2AlCl с образованием RAlCl_2 , существенно повышаются скорость процесса и молекулярный вес полимера. Не исключена возможность, что исходная катализитическая система

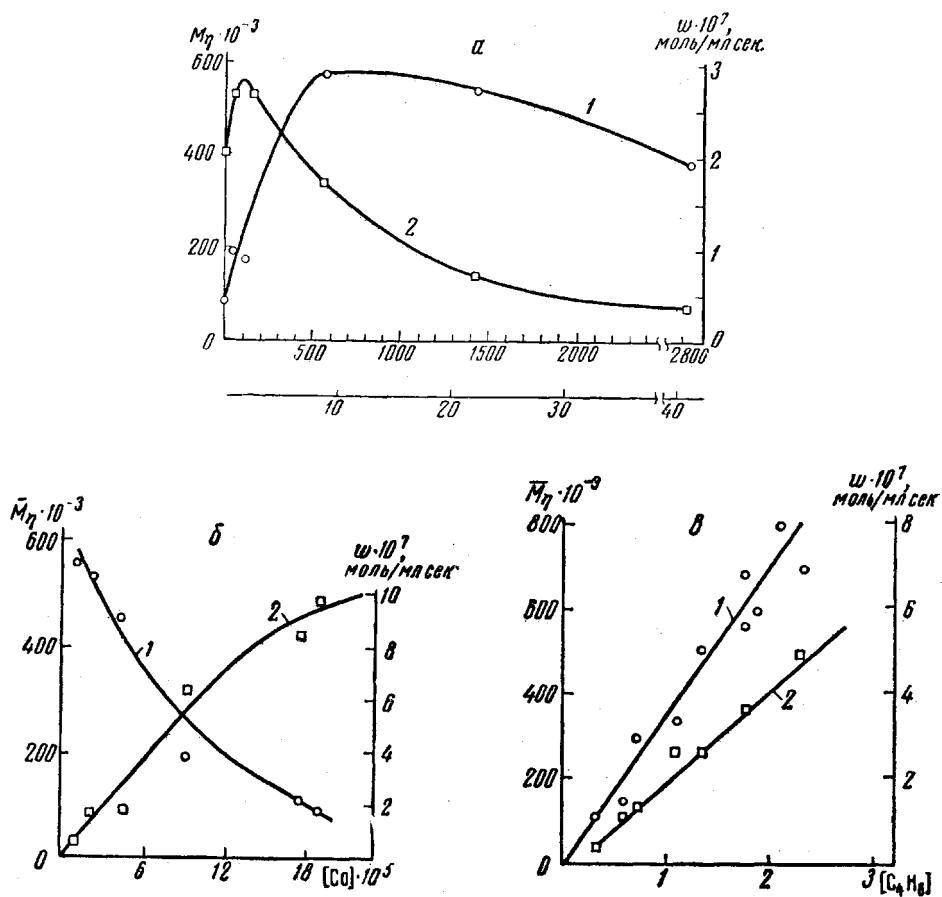


Рис. 1. Зависимость молекулярного веса полимера (1) и скорости (2) полимеризации: а — от количества воды, вводимой в систему; б — от концентрации кобальтпирдинового комплекса; в — от концентрации мономера

На оси абсцисс (рис. а) верхние значения цифр соответствуют соотношениям $H_2O : Co$, нижние — $H_2O : Al$ (мол. %)

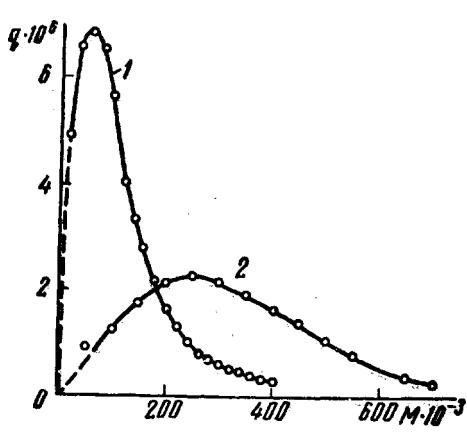


Рис. 2

Рис. 2. Молекулярновесовые распределения: 1 — для образца полимера, полученного без дополнительного введения воды; 2 — для образца полимера, полученного при введении в систему $7,2 \cdot 10^{-2}$ моля H_2O на моль AlR_2Cl

1 — $M_n = 42,4$; $M_w = 91,6$; $M_z = 169,8$; 2 — $M_n = 223,0$; $M_w = 349,8$; $M_z = 438,1$

Рис. 3. Зависимость молекулярного веса полимера от квадратного корня из концентрации кобальтпирдинового комплекса

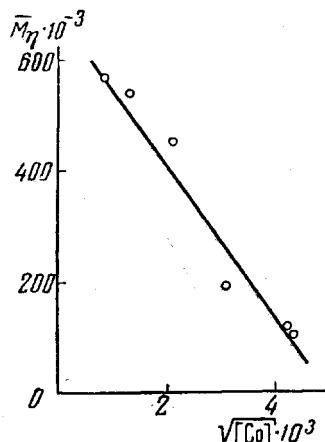


Рис. 3

фактически содержит некоторые количества коактивизирующих компонентов в виде $RAlCl_2$ или $Cl(R)Al-O-Al(R)Cl$, образующихся при взаимодействии R_2AlCl со следами влаги. На рис. 2 приведены молекулярновесовые распределения полимеров, полученные без добавки воды (1) и в присутствии $7,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л воды на 1 моль/Al(*изо*- $C_4H_9)_2Cl$ (2).

Из приведенных данных следует, что введение воды существенно влияет на характер молекулярновесового распределения. С уменьшением содержания воды в системе молекулярный вес падает, а молекулярновесовое распределение расширяется: для случая (1) величина $M_w/M_n = 2$, а для (2) — 1,5.

Влияние температуры на скорость полимеризации и молекулярные веса полибутадиена

Температура полимеризации, °C	$w \cdot 10^{-5}$, моль/мл·сек	$M_n \cdot 10^{-2}$
5	0,60	744
12	1,90	624
20	2,93	575
35	5,72	435
55	9,49	312

$Al(\text{изо}-C_4H_9)_2Cl$ $1,58 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $20 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Полученные экспериментальные данные (рис. 1, б и в), показывают, что молекулярный вес полимера находится в обратной зависимости от концентрации $CoCl_2Py_2$, приближающейся к зависимости $M_n = k[CoCl_2Py_2]^{-1/2}$ (рис. 3). Зависимость скорости полимеризации в интервале концентраций $CoCl_2Py_2$ $1,2 - 9,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л носит линейный характер. При более высоких концентрациях наблюдается отклонение от указанной зависимости.

Влияние концентрации мономера на скорость полимеризации и молекулярный вес полимера было изучено при 20° и постоянной концентрации компонентов катализатора: $CoCl_2Py_2$ $1,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $Al(\text{изо}-C_4H_9)_2Cl$ $1,58 \cdot 10^{-2}$ моль/л добавляемой воды $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; концентрация мономера изменялась от 0,325 до 3,48 моль/л.

Рис. 1, в иллюстрирует зависимость молекулярного веса полимера и скорости полимеризации от концентрации мономера в растворе. Как можно видеть, изменения молекулярного веса полимера (кривая 1) и скорости полимеризации (кривая 2) прямо пропорциональны концентрации мономера в растворе. Таким образом, закономерности, характеризующие влияние концентрации катализатора и мономера на скорость полимеризации и молекулярный вес полимера, полученные в данной работе (при введении в каталитическую систему определенных количеств воды), в основном совпадают с закономерностями, установленными ранее [1—3].

Влияние температуры полимеризации на скорость процесса и молекулярный вес полимера изучали в интервале $5 - 55^\circ$ в растворе в бензоле при концентрации $CoCl_2Py_2$ $3,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $Al(\text{изо}-C_4H_9)_2Cl$ $2,54 \cdot 10^{-2}$ моль/л, мономера 1,344 моль/л и добавляемой воды $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

В таблице приведены средние значения величин для скорости полимеризации и молекулярного веса, полученные из 4—5 параллельных опытов.

Суммарная энергия активации процесса полимеризации, рассчитанная из этих данных, составляет 7,2 ккал/моль. Сильное уменьшение молекулярного веса полимера с температурой указывает на сравнительно высокое значение энергии активации обрыва цепи.

Выводы

Изучено влияние воды на скорость и молекулярный вес полимера при полимеризации бутадиена под влиянием гомогенной каталитической системы, состоящей из пиридинового комплекса хлористого кобальта и

диизобутилалюминийхлорида. Установлено, что при введении в систему очень малых количеств воды наблюдается резкое повышение скорости процесса и заметное увеличение молекулярного веса. Дальнейшее увеличение количества воды (в интервале соотношений $\text{Al}/\text{H}_2\text{O} = 0,09 / 0,30$) вызывает значительное уменьшение скорости процесса.

Изучены основные закономерности процесса полимеризации бутадиена под влиянием указанной выше катализитической системы в присутствии добавляемых количеств воды. Установлено, что молекулярный вес полимера находится в обратной зависимости от концентрации хлористого кобальта и приближается к зависимости $M_n = k[\text{CoCl}_2\text{Py}_2]^{-1/2}$, прямо пропорционален концентрации мономера в растворе и сильно понижается с повышением температуры полимеризации. Зависимость скорости полимеризации в исследуемом интервале изменения концентраций хлористого кобальта и мономера носит линейный характер. Рассчитанное на основании полученных экспериментальных данных значение суммарной энергии активации процесса полимеризации равно 7,2 ккал/моль.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 IV 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. Натта, Бюлл. изобретений, 1960, № 3, патент № 126061.
2. Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, Е. К. Хренникова, Е. И. Кузнецова, К. Г. Голодова, Докл. АН СССР, 135, 847, 1960.
3. В. Н. Згонник, Б. А. Долгоплоск, Н. И. Николаев, В. А. Кропачев, Высокомолек. соед., 4, 1000, 1962; В. Н. Згонник, Б. А. Долгоплоск, Н. И. Николаев, В. А. Кропачев, Тезисы докл. на IX научн. конф. Ин-та высокомолекулярных соединений АН СССР, Изд. АН СССР, 1962, стр. 7.
4. M. Gippin, Product. Research and developm. I/EG, 1, 1962, № 1, 32.

EFFECT OF WATER UPON THE POLYMERIZATION OF BUTADIENE ON HOMOGENEOUS «COBALT» CATALYSTS

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

Summary

The effect of water addition on the rate of polymerization and the molecular weight and molecular weight distribution of the polymers have been determined for the catalytic system cobalt dichloropyridinate — diisobutylaluminum chloride on the example of butadiene polymerization. Holding the ratio of water and diisobutylaluminum chloride constant, the dependence of the rate of the reaction and the molecular weights of the polymers on the concentration of catalyst and monomer and on the temperature has been determined. The polymerization rate is directly proportional to the butadiene concentration and inversely proportional to the cobalt concentration, taking off also with rise in temperature. The over-all activation energy is about 7,2 kcal/mole.