

УДК 66.095.264 : 678.762

**О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПРОЦЕССА
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НАФТЕНАТ КОБАЛЬТА —
ДИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙХЛОРИД**

**Л. В. Гаврилова, В. А. Гречановский, Е. Н. Кропачева,
Б. А. Долгоплоск**

Известно, что процесс полимеризации бутадиена под влиянием системы $R_2AlCl - CoCl_2$ эффективно протекает лишь в присутствии некоторого количества воды или ряда других соединений, взаимодействующих с алюминийорганическим компонентом [1—3]. Указанные соединения, как было отмечено [4], уменьшают восстановительный потенциал системы, что приводит к сохранению переходного металла (в активном центре) в более окисленном состоянии. Детальное кинетическое изучение процесса полимеризации под влиянием систем, содержащих спиртовый и пиридиновый комплексы $CoCl_2$, привело к установлению общих закономерностей процесса, в частности, зависимости скорости полимеризации и мо-

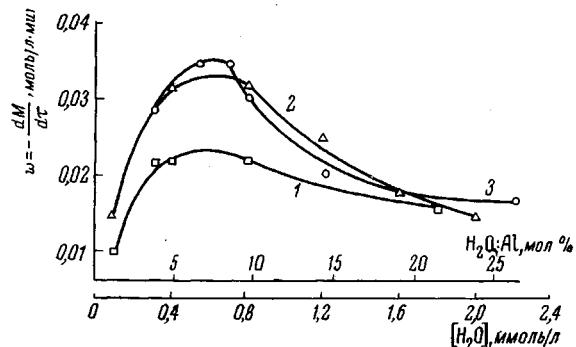


Рис. 1. Зависимость максимальной скорости процесса полимеризации от концентрации воды и нафтената кобальта

[Co] (ммоль/л): 1 — 0,036; 2 — 0,065; 3 — 0,093

лекулярного веса полимера от концентрации компонентов системы [5—8]. Система, состоящая из диалкилалюминийхлорида и нафтената кобальта, как показано в настоящем исследовании, не имеет принципиальных отличий от систем, действующих с участием хлористого кобальта (рис. 1 и 2). Так же, как в случае хлористого кобальта, скорость полимеризации и молекулярный вес полимера резко возрастают в присутствии малых количеств воды. Опыты проводились в атмосфере сухого аргона в условиях, исключающих попадание влаги и кислорода воздуха. Максимальная скорость процесса достигается при содержании 5—10 мол. % во-

ды к R_2AlCl (рис. 1) против 25 мол.% для системы $R_2AlCl - CoCl_2$. Уменьшение оптимальной концентрации воды в системах, содержащих кобальт в виде солей органических кислот, связано, по-видимому, с тем, что соли органических кислот также способны взаимодействовать с алюминийорганическими соединениями, понижая восстановительные свойства системы. В данном случае наблюдается суммарный эффект действия воды и органических соединений, содержащих реакционноспособные $C=O$ -группы.

Изучение продуктов взаимодействия диалкилалюминийхлорида и нафтената кобальта в бензоле (в отсутствие мономера) показало, что уже через 15 мин. (при концентрациях, указанных в табл. 1) практически завершается обменная реакция, сопровождающаяся образованием $CoCl_2$ (табл. 1). Определение состава продуктов взаимодействия производили анализом: 1) на содержание Со фотокалориметрическим методом на ФЭК-2. Калориметрировали окрашенные растворы комплексного соединения Со с нитрозо-Р-солью. Содержание $CoCl_2$ и металлического Со в осадке определяли по растворимости в воде и азотной кислоте, соответственно; 2) на содержание Al комплексометрическим титрованием с трилоном Б; 3) на содержание Cl по Фольгардту.

Таблица 1

Определение состава продуктов взаимодействия нафтената кобальта с динизобутилалюминийхлоридом в бензоле

($[Co] = 0,0097$ моль/л, мольное соотношение $Al : Co = 50$, 20°, продолжительность 15 мин.)

Состав осадка, вес. %			
Al	Co	Cl	
6,3	31,7	31,9	55,6; 57,0
6,5	31,7	31,5	54,6
	$CoCl_2$	$Co_{\text{мет}}$	
	69,0	31,0	
	70,5	29,5	

Мольное соотношение $Al : Co : Cl = 0,45 : 1 : 3$.
Мольное соотношение $CoCl_2 : Co_{\text{мет}} = 1 : 1$.

видимому, в связи с тем, что присоединение диена к $RCoCl$ приводит к стабилизации металлоорганического соединения в состоянии π -аллильного активного центра:

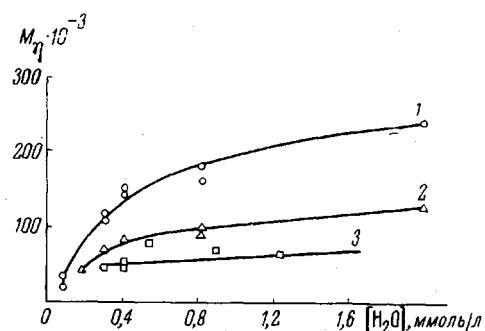
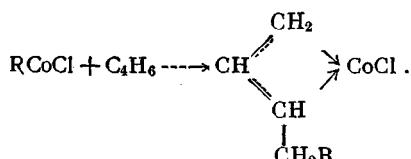
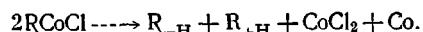


Рис. 2. Зависимость вязкостного молекулярного веса от концентрации воды и нафтената кобальта

$[Co]$ (моль/л): 1 — 0,036; 2 — 0,065; 3 — 0,093;
 $[Al] = 8,3$ моль/л, конверсия во всех случаях 100%

1) на содержание Со фотокалориметрическим методом на ФЭК-2. Калориметрировали окрашенные растворы комплексного соединения Со с нитрозо-Р-солью. Содержание $CoCl_2$ и металлического Со в осадке определяли по растворимости в воде и азотной кислоте, соответственно; 2) на содержание Al комплексометрическим титрованием с трилоном Б; 3) на содержание Cl по Фольгардту.

Общее содержание кобальта в осадке соответствует количеству кобальта, введенному в реакцию. Осадок, содержащий небольшое количество связанного алюминия, в основном состоит из эквимолекулярных количеств хлористого кобальта (часть осадка, растворимая в воде) и металлического кобальта (часть осадка, растворимая в конц. HNO_3), что характерно для реакции разложения алкильных производных галогенидов переходных металлов:



Реакции подобного рода не протекают в присутствии мономера, по-

Следует отметить, что начальные скорости полимеризации сильно зависят от порядка введения компонентов в систему. Максимальная скорость процесса достигается в тех случаях, когда нафтенат кобальта предварительно выдерживают с мономером (рис. 3). По-видимому, образование активных центров при взаимодействии диалкилалюминийхлорида с соединениями кобальта наиболее эффективно происходит тогда, когда обеспечивается предварительное комплексообразование последних с мономером.

Ранее было показано, что «кобальтовая» система характеризуется сравнительно широким молекулярновесовым распределением (МВР) [9]. При проведении настоящего исследования особое внимание было удалено изучению МВР образующихся полимеров. О характере МВР судили на основании данных скоростной седиментации, полученных на ультракентрифуге Phuwe [10].

Нами было изучено изменение МВР полимеров бутадиена в ходе процесса полимеризации при определенном способе приготовления катализатора: в бензол, содержащий известное количество воды, вводили последовательно бензольные растворы диизобутилалюминийхлорида и нафтената кобальта. Систему термостатировали в течение 10 мин., затем вводили мономер.

Полученные результаты представлены на рис. 4 и в табл. 2. В начале процесса полимеризации в этих условиях полимеры имеют унимодальное распределение (рис. 4, кривая 1). При 60%-ной конверсии МВР становится би-

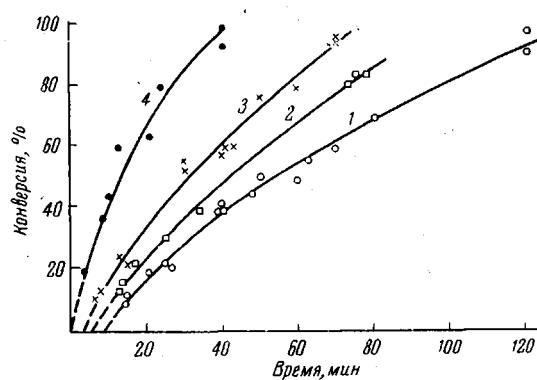


Рис. 3. Кинетика процесса полимеризации в зависимости от порядка введения компонентов полимеризационной системы:

1 — смешение бензольных растворов $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_2\text{Cl}$ и нафтената Со в отсутствие мономера с последующим введением бутадиена; 2 — смешение в последовательности: бензол — вода — бутадиен — $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_2\text{Cl}$ — нафтенат кобальта; 3 — приготовление и смешение двух растворов: $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_2\text{Cl}$ в массе бутадиена + + бензольный раствор нафтената кобальта; 4 — приготовление и смешение двух растворов: нафтенат кобальта в массе бутадиена + бензольный раствор $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_2\text{Cl}$. Условия во всех опытах: $[\text{Co}] = 0,065 \text{ ммоль/л}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 2,0 \text{ ммоль/л}$; $[\text{Al}] = 8,35 \text{ ммоль/л}$, температура 20°

Таблица 2
Изменение \bar{M}_n и \bar{M}_w/\bar{M}_n по ходу процесса
($[\text{C}_4\text{H}_9] = 1,55 \text{ моль/л}$; $[\text{Co}] = 0,065 \text{ ммоль/л}$, $[\text{Al}] = 8,35 \text{ ммоль/л}$,
 $[\text{H}_2\text{O}] = 2,1 \text{ мол. \% от Al}$)

Опыт, №	Конверсия, %	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	Количество образовавшихся молекул полимера на 1 моль Со	Примечание
1	10,5	2,20	138	0,99	рис. 4, кривая 1
2	36	4,90	52,5	8,9	рис. 4, кривая 2 (максимум I)
3	60 I *	2,0	268	—	рис. 4, кривая 2 (максимум II)
	II *	3,5	18,5	—	Рис. 4, кривая 3
4	100	8,1	25,9	50	

* Два компонента полимера, соответствующие двум максимумам на кривой 2 рис. 4. (Максимум II — слева, максимум I — справа.) Весовая доля их составляет соответственно 47 и 53% от веса всего полимера.

модальным (рис. 4, кривая 2), а в конце процесса полимеры характеризуются унимодальными чрезвычайно полидисперсными кривыми МВР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 8,1$, кривая 3). Эти закономерности можно объяснить, если предположить, что в описанных условиях образуются активные центры двух типов.

Активные центры типа I (рис. 4, кривая 1) образуются при смешении компонентов катализатора в растворе в бензole в отсутствие мономера

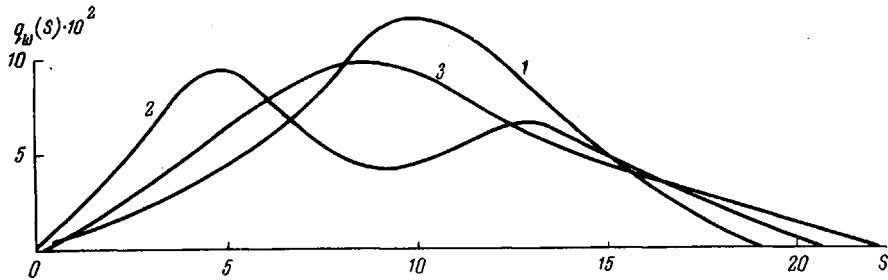


Рис. 4. Изменение МВР в ходе процесса полимеризации бутадиена при 20°
[Co] = 0,065 ммоль/л; [H₂O] = 2,0 ммоль/л или 24 мол. % от Al(C₄H₉-изо)₂Cl; [Al] =
= 8,35 ммоль/л; [C₄H₆] = 1,55 моль/л. Конверсия (%): 1 — 10,4; 2 — 60; 3 — 100

и приводят после введения мономера к образованию высокомолекулярных полимеров (табл. 2, опыты 1 и 3I).

Кроме того, по-видимому, с самого начала процесса полимеризации образуются активные центры типа II, приводящие к образованию низкомолекулярных полидисперсных полимеров. Доля молекул, растущих на активных центрах типа II, возрастает с увеличением степени конверсии, при этом происходит образование второго максимума в более низкомолекулярной области (табл. 2, опыты 2 и 3II). К концу процесса подавляющее большинство макромолекул генерируется на активных центрах типа II (табл. 2, опыт 4).

Из данных, приведенных в табл. 2 (опыты 1 и 3I), видно, что молекулярные веса полимеров, вырастающих на активных центрах типа I, возрастают с глубиной конверсии. Однако средневесовой молекулярный вес полимера с глубиной конверсии падает вследствие увеличения доли более низкомолекулярных цепей, вырастающих на активных центрах типа II.

Таблица 3

Изменение \bar{M}_n и \bar{M}_w/\bar{M}_n с глубиной конверсии
([C₄H₆] = 1,55 моль/л; [Co] = 0,065 ммоль/л;
[Al] = 8,35 ммоль/л; [H₂O] = 25 мол. % от
Al(C₄H₉-изо)₂Cl). Предварительная выдержка
компонентов катализатора в присутствии
0,3 моль/л C₄H₆, продолжительность 30 мин.

Конверсия, %	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	Количество образовавшихся молекул полимера на 1 моль Co
I2 I *	1,2	775	—
II *	2,5	38	—
100	8,8	23	56,4

* Два компонента полимера, соответствующие двум максимумам на кривой 1 рис. 5; весовая доля их, соответственно, 44 и 56%.

В пределах этой точности анализ экспериментальных данных показывает, что полидисперсность, характеризуемая отношением \bar{M}_w/\bar{M}_n для высокомолекулярного компонента полимера, относительная доля которого уменьшается с глубиной конверсии, не превышает 2. Ранее отмечалось [11, 12], что подобные значения \bar{M}_w/\bar{M}_n характерны для тех случаев,

Следует отметить, что точность определения полидисперсности обоих компонентов полимера, полученного на различных стадиях процесса полимеризации, в определенной степени лимитируется производом в разделении суммарного распределения по константам седиментации на составляющие части.

когда полимеризация характеризуется быстрым инициированием, а ограничение растущих цепей происходит главным образом в результате передачи активного центра на мономер.

Низкомолекулярный компонент полимеров, образующийся на активных центрах типа II (доля которого с увеличением степени конверсии возрастает), является более полидисперсным. При конверсии 60% $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3,5$ и далее возрастает к концу процесса (табл. 2). Такой харак-

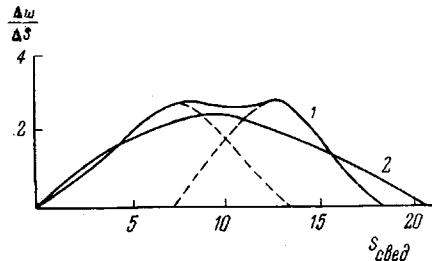


Рис. 5. Изменение МВР с глубиной конверсии бутадиена с предварительной выдержкой компонентов катализатора в присутствии 0,3 моль/л C_4H_6

$[C_4H_6] = 1,55$ моль/л; $[Co] = 0,065$ моль/л; $[Al] = 8,35$ моль/л; $[H_2O] = 2,0$ моль/л (5 мол.% от $Al(C_4H_9-изо)_2Cl$). Конверсия (%): 1 — 12,8; 2 — 100

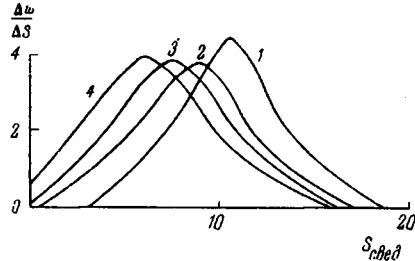


Рис. 6. Изменение МВР в ходе процесса полимеризации бутадиена при 20°

$[C_4H_6] = 1,55$ моль/л; $[Co] = 0,065$ моль/л; $[Al] = 8,35$ моль/л; $[H_2O] = 0,4$ моль/л (5 мол.% от $Al(C_4H_9-изо)_2Cl$). Конверсия (%): 1 — 10,4; 2 — 20,0; 3 — 50,0; 4 — 95,0

тер изменения дисперсии полимеров характерен для катализитических центров с переменной величиной $k_p/k_{обр}$ [13, 14].

При смешении компонентов катализатора в присутствии небольшого количества мономера образующиеся полимеры являются бимодальными, начиная с наименьшей экспериментально доступной конверсии ($\sim 10\%$) (рис. 5).

Это свидетельствует о том, что в данном случае активные центры II типа успевают образоваться в значительном количестве уже во время выдержки с мономером. С увеличением степени конверсии их доля также увеличивается, так как полимеры становятся унимодальными, а их молекулярный вес падает (табл. 3).

Наличие двух типов активных центров, обладающих одинаковой стереоспецифичностью действия, указывает на одинаковую степень окисления соединений кобальта, входящих в их состав, так как ранее было показано, что степень окисления металла в π -аллильном комплексе определяет стереоспецифичность действия катализитической системы [15, 16].

Таким образом, в данном случае, по-видимому, имеются место два процесса формирования полимерных цепей, отличающихся отношением $k_p/k_{обр}$. Это может быть обусловлено наличием двух типов активных центров с различной величиной положительного заряда на металле переменной валентности.

В связи с этим интересны результаты, полученные при полимеризации бутадиена в аналогичных условиях, но при меньшей концентрации воды в растворе (0,4 моль/л — 5% мол. H_2O от $Al(C_4H_9-изо)_2Cl$). Как следует из данных, приведенных на рис. 6 и в табл. 4, полидисперс-

Таблица 4

Изменение \bar{M}_n и \bar{M}_w/\bar{M}_n с глубиной конверсии
($[C_4H_6] = 1,55$ моль/л; $[Co] = 0,065$ моль/л;
 $Al = 8,35$ моль/л; $[H_2O] = 5$ мол.% от
 $Al(C_4H_9-изо)_2Cl$)

Конверсия, %	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	Количество образовавшихся молекул полимера на 1 моль Co
10,2	2,30	132,0	1,02
20	2,90	50,0	5,2
95	5,20	9,0	137

ность полимеров в этом случае так же, как и полидисперсность полимеров, формирующихся на активных центрах типа II (табл. 2), велика ($\bar{M}_w / \bar{M}_n > 2$) и возрастает с глубиной конверсии.

Так как полидисперсность полимеров определяется характером элементарных реакций роста и ограничения расгущей цепи, то указанное сходство позволяет провести параллель между активными центрами типа II и активными центрами, образующимися при малой концентрации воды.

Выводы

1. Изучены скорость, молекулярные веса и молекулярновесовое распределение полимеров бутадиена, полученных с применением катализитической системы нафтенат кобальта — диизобутилалюминийхлорид — вода в зависимости от концентраций кобальта и воды в растворе.

2. Установлено, что при взаимодействии компонентов катализатора образуются хлористый и металлический кобальт в эквимолярных соотношениях.

3. Установлено значительное влияние порядка введения компонентов катализатора и мономера на скорость процесса полимеризации.

4. Показано, что при формировании каталитического комплекса в отсутствие мономера при большой концентрации воды в растворе ($[H_2O] = 2,0 \text{ ммоль/л}$) образуются полимеры с бимодальным молекулярновесовым распределением, свидетельствующие о наличии двух типов активных центров, обладающих одинаковой стереоспецифичностью и отличающихся отношением k_p/k_{obr} .

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
31 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Gippin, Industr. and Eng. Chem. Product. Res. and Dev., 1, 32, 1962.
2. M. Gippin, New Asp. of Elast. Stereosp. Polymerisation, 1964, sept. 2—4. Chicago, Illinois (сообщение фирмы Файрстон).
3. F. Van de Kamp, Makromolek. Chem., 93, 202, 1966.
4. П. А. Виноградов, Е. А. Долгоплоск и др., Докл. АН СССР, 163, 1147, 1965.
5. И. Диаконеску, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 155, 890, 1964.
6. И. Ю. Кирчевская, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 158, 1116, 1964.
7. И. Ю. Кирчевская, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 163, 375, 1965.
8. В. Н. Згонник, Б. А. Долгоплоск, Н. И. Николаев, В. А. Кропачев, Высокомолек. соед., 7, 308, 1965.
9. В. А. Гречановский, Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева и др., Докл. АН СССР, 144, 792, 1962.
10. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, М. И. Мосевичский, Высокомолек. соед., 5, 1049, 1963.
11. W. T. Kyner, I. R. Radok, M. Wales, J. Chem. Phys., 30, 363, 1959.
12. G. Natta, I. Pasquon, M. Dente, Chimica e Industria, 44, 10, 1962.
13. R. Chiang, I. Hermans, J. Polymer Sci., 4, A-4, 2843, 1966.
14. B. D. Coleman, T. G. Fox, J. Amer. Chem. Soc., 85, 1241, 1963.
15. И. А. Орешкин, Г. М. Черненко, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск. Докл. АН СССР, 169, 1102, 1966.
16. И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск и др., Докл. АН СССР, 173, 1349, 1967.

ABOUT SOME DEPENDENCES AT BUTADIENE POLYMERIZATION

CAUSED BY CATALYTIC SYSTEM COBALT NAPHTENATE —

— DIISOBUTYLALUMINIUM CHLORIDE

L. V. Gavrilova, V. A. Grechanovskii, E. N. Kropacheva,
B. A. Dolgoplosk

Summary

Kinetics, viscosimetric, molecular weights and MWD of polymers obtained by butadiene polymerization in presence of catalyst cobalt naphtenate — diisobutylaluminium chloride — water have been studied. Catalytic complex is formed in absence of the monomer for 10 min. Bimodal MWD at $H_2O = 2,0 \text{ mmol/l}$ is attributed to existance of two types active species. Considerable effect of order of catalyst components and the monomer mixing on polymerization rate has been discovered.