

## ИНИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА АЦЕТИЛАЦЕТОНАТАМИ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

**Т. И. Бевза, С. И. Бейлин, Ю. В. Коршак, Б. А. Долгоплоск**

В последние годы в литературе появился ряд публикаций, описывающих полимеризацию некоторых винильных и диеновых мономеров под влиянием ацетилацетонатов различных металлов [1—5].

В работе [2] было показано, что при полимеризации бутадиена под влиянием ацетилацетонатов структура образующегося полимера отличается от структуры полибутадиена, полученного на типичных свободно-радикальных инициаторах. При использовании ацетилацетоната  $Mn^{3+}$  получен полибутадиен с содержанием 1,4-членов до 60% и около 10% — 1,2-членов. Четыреххлористый углерод существенно ускоряет процесс полимеризации.

Поскольку микроструктура цепи при полимеризации диенов является важным критерием для рассмотрения механизма полимеризации, можно было предположить, что в рассмотренном случае полимеризация протекала по механизму, отличному от классического свободно-радикального.

В данной работе при изучении полимеризации бутадиена на ацетилацетонатах  $Mn^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Ni^{2+}$  особое внимание было обращено на исследование структуры образующегося полимера.

Было изучено также влияние некоторых галогенсодержащих добавок на процесс полимеризации и структуру полибутадиена.

### Экспериментальная часть

Бутадиен — ректификат, содержащий 99,2%  $C_4H_6$  и 0,8% бутенов, сушили над свежепрокаленной окисью алюминия и дважды переконденсировали в вакууме перед загрузкой в ампулы.

Ацетилацетонаты  $Mn^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  были получены по известным методикам [6, 7]; элементарный состав их приведен ниже

Найдено, %: C 51,18; H 6,08; Металл 15,61
( $CH_3COCHCOCH_3)_3Mn$ . Вычислено, %: C 51,4; H 5,96; Металл 15,55
Найдено, %: C 51,54; H 6,56; Металл 15,75
( $CH_3COCHCOCH_3)_3Co$ . Вычислено, %: C 50,50; H 5,90; Металл 16,50
Найдено, %: C 51,68; H 6,28; Металл 14,30
( $CH_3COCHCOCH_3)_3Cr$ . Вычислено, %: C 51,60; H 6,02; Металл 14,95
Найдено, %: C 37,88; H 5,36; Металл 21,52
( $CH_3COCHCOCH_3)_2Ni$ . Вычислено, %: C 41,10; H 5,49; Металл 22,85

Для эмульсионной полимеризации в качестве эмульгатора применяли «Твин-21». Бензоль обрабатывали концентрированной  $H_2SO_4$  и раствором щелочи, промывали водой, сушили  $CaCl_2$  и окисью алюминия и дважды перегоняли над металлическим натрием в токе аргона.

Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах в термостате при помешивании. Полимер высаживали и промывали метиловым спиртом, содержащим антиоксидант. Для исследования структуры полимер переосаждали из бензола. Структуру полибутадиена (ПБ) определяли на спектрографе UR-10 с применением таблеток (ПБ в смеси с  $KBr$ ), вследствие плохой растворимости полимеров.

### Обсуждение результатов

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что содержание 1,2-членов в образцах полибутадиена, полученных под влиянием различных ацетилацетонатов, составляет около 20%. Введение хлорсодержащих соединений, таких как  $CCl_4$ , хлористый кротил, не оказывает влияния на структуру полимеров.

Таблица 1

Полимеризация бутадиена под влиянием ацетилацетонатов металлов в бензole при 100° и в присутствии галоидсодержащих добавок

Опыт, №	Металл в ацетилацетонате	Концентрация инициатора к мономеру, %	$RCl_n$	Мольное соотношение инициатор : $RCl_n$	Время, часы	Выход полимера, %	Содержание структур, %		
							1,2	1,4-цис	1,4-транс
13	Mn <sup>3+</sup>	0,5	—	—	5	6	22,0	28,0	50,0
1	Mn <sup>3+</sup>	0,5	CCl <sub>4</sub>	1 : 1	5	7	21,0	31,0	48,0
6	Mn <sup>3+</sup>	0,5	CCl <sub>4</sub>	2 : 1	5	6,5	26,0	24,0	50,0
29	Mn <sup>3+</sup>	0,5	CCl <sub>4</sub>	10 : 1	5	6,0	20,0	31,0	49,0
4	Mn <sup>3+</sup>	0,5	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Cl	1 : 1	5	5,5	21,0	30,0	49,0
9	Mn <sup>3+</sup>	0,5	HCl	1 : 1	5	2,0	20,0	30,0	50,0
85	Co <sup>3+</sup>	3,0	—	—	20	5,4	24,0	27,5	48,5
54	Co <sup>3+</sup>	0,5	CCl <sub>4</sub>	1 : 1	20	1,0	25,0	27,0	48,0
87	Cr <sup>3+</sup>	3,0	—	—	20	1	20,0	32,0	48,0
34	Cr <sup>3+</sup>	0,5	CCl <sub>4</sub>	1 : 1	23	2	19,5	33,5	47,0
88	Ni <sup>2+</sup>	0,5	—	—	—	Нет	—	—	—
89	Ni <sup>2+</sup>	3,0	—	—	—	Нет	—	—	—

Таблица 2

Эмульсионная полимеризация бутадиена в водно-бензольной среде при 50°  
Соотношение водной и углеводородной фаз 2 : 1; концентрация бутадиена в бензole —  
67,5 вес. %; «Твил-21» — 1,2% от веса бутадиена; продолжительность  
полимеризации 5 час.)

Опыт, №	Инициатор	Концентрация инициатора, %	Добавка $RCl_n^*$	Выход, %	Содержание структур, %		
					1,2	1,4-цис	1,4-транс
37	Без инициатора	—	—	Нет	—	—	—
45	NiCl <sub>2</sub>	0,05	—	0,5	17,5	28,5	54,0
20	(CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Mn	0,5	CCl <sub>4</sub>	19,5	21,0	24,0	55,0
19	(CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Mn	0,5	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Cl	11,0	20,0	26,0	54,0
—	(CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Mn**	0,5	CCl <sub>4</sub>	—	7,0	55,0	38,0
—	Пероксид **	—	—	—	22,0	13,0	65,0

\* Мольное соотношение инициатор :  $RCl_n = 1 : 1$ .      \*\* Данные из [2].

Найденные величины содержания 1,2-, 1,4-цис и 1,4-транс-звеньев характерны для полибутадиена, получаемого при обычном радикальном инициировании.

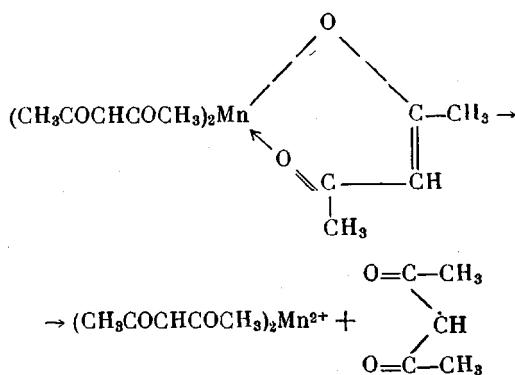
Данные о полимеризации бутадиена в эмульсии приведены в табл. 2. Для сравнения в нее включены данные [2]. Отсутствие эффекта полимеризации при исключении из эмульсионной системы ацетилацетонатов переходных металлов или при замене их хлористым никелем свидетельствуют о том, что система, по-видимому, не содержит компонентов, способных инициировать радикальную полимеризацию (следов перекисей).

Полимер, полученный эмульсионной полимеризацией бутадиена в присутствии ацетилацетонатов при 50°, содержал такое же количество 1,2-звеньев, как и при полимеризации в растворе при 100° и несколько меньшее количество 1,4-цис-звеньев; эти результаты находятся в соответствии с ожидаемым для радикальной полимеризации.

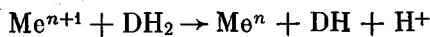
Таким образом, выводы о стереорегулирующем действии ацетилацетонатов Mn<sup>3+</sup> и других металлов при полимеризации бутадиена [2] настоящим исследованием не подтверждились.

Механизм инициирования под влиянием ацетилацетонатных систем может быть связан с термическим распадом инициатора, как это было предложено Бамфордом и Линдом [4] на основании изучения кинетики поли-

меризации метилметакрилата в присутствии  $(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3\text{Mn}$ :



Не исключена также возможность инициирования за счет окислительно-восстановительных реакций типа:



Подобные реакции, как было показано ранее [8], протекают в системах, состоящих из нафтенатов  $\text{Cr}^{3+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$  и органических восстановителей (циклогексен, изопрен и т. п.). В обоих случаях процесс приводит к восстановлению атома металла.

Естественно, что скорость инициирования подобными системами зависит от окислительно-восстановительного потенциала металла и природы лиганда.

### Выводы

Показано, что полибутадиен, образующийся под влиянием ацетилацетонатов  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  по микроструктуре цепи не отличается от полибутадиена, получаемого под влиянием обычных радикальных инициаторов. Рассмотрены возможные пути образования свободных радикалов в акте инициирования.

Институт нефтехимического  
синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
8 XII 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. E. M. Arnett, M. A. Mendelson, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3824, 1962.
2. E. G. Kastning, H. Naarman, H. Reis, C. Berding, Angew. Chem., Internat. Ed., 4, 322, 1965.
3. C. H. Bamford, D. J. Lind, Chem. Ind., 1965, 1627.
4. C. H. Bamford, D. J. Lind, Chem. Comm., 1966, 792.
5. K. M. Riches, Makromolek. Chem., 103, 175, 1967.
6. R. G. Charles, Inorg. Syntheses, 7, 183, 1963.
7. M. M. Jones, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3188, 1959.
8. Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, Ж. общ. химии, 26, 2980, 1956.