

УДК 66.095.26:678.762

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЕ $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$
В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК ЭЛЕКТРОНОАКЦЕНТОРНОГО ТИПА**

Г. В. Тимофеева, Н. А. Кокорина, С. С. Медведев

Как известно, катализитическая система $\text{CoCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{R}_2\text{AlCl}$ активна для полимеризации бутадиена в 1,4-*цис*-полимер только в присутствии воды или некоторых других электроноакцепторных веществ [1—3]. Необходимость введения третьего компонента катализатора осложняет изучение кинетики и механизма этих процессов. Наиболее полные кинетические данные о полимеризации бутадиена на этой системе, активированной водой, приводятся в работах [1, 4]. Было показано, что вода не только увеличивает скорость полимеризации и молекулярный вес образующегося полимера, но после достижения оптимальной концентрации

Таблица 1

Зависимость начальных скоростей полимеризации и молекулярных весов от концентрации электроноакцепторной добавки
 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}] = 7,41 \text{ ммоль/л}, [\text{Co}] = 0,0185 \text{ ммоль/л}; [\text{Al}]:[\text{Co}] = 400$

Добавка	Концентрация добавки, $\text{моль/л} \cdot 10^3$	Начальная скорость, %/мин	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	Структура полимера, %		
				1,4- <i>цис</i>	1,4-транс	1,2-
AlCl_3	0,20	1,1	45	93,6	4,0	2,4
То же	0,50	1,5	67	95,6	2,7	1,7
»	0,65	1,8	—	—	—	—
»	0,80	2,3	120	94,3	2,0	3,7
»	1,00	2,3	200	95,7	1,5	2,8
»	1,20	2,3	—	—	—	—
SnCl_4	0,35	1,3	66	—	—	—
То же	0,50	1,4	85	—	—	—
»	0,55	1,7	98	95,2	0,8	3,0
»	0,80	2,1	71	—	—	—

избыток воды вызывает разрушение активных центров и уменьшение скорости процесса, при этом молекулярный вес полимера продолжает расти. Предполагается, что такое сложное действие воды обуславливается ее двойственной природой, так как вода может проявлять и электроноакцепторные и электронодонорные свойства.

В настоящем сообщении приводятся некоторые кинетические данные о полимеризации бутадиена на катализитической системе $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ в присутствии электроноакцепторных добавок — AlCl_3 , SnCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$.

Все работы по очистке и дозировке мономера и растворителя, приготовлению и дозировке компонентов катализатора, а также по проведению опытов проводили в цельнолаяной стеклянной аппаратуре, тщательно отгравированной в условиях высокого вакуума при нагревании, согласно методике, разработанной для изучения процессов координационной полимеризации [1]. Бутадиен очищали через тетрабромбутан и последовательно выдерживали над металлическим натрием и литийэталлом.

В качестве растворителя применяли бензол марки «криоскопический», который кипятили над сплавом натрия и калия, затем определенное время выдерживали над литийэталлом и переконденсировали по ампулам.

Для изучения кинетики применяли дилатометрический метод.

Температура опытов составляла $21 \pm 0,1^\circ$, концентрация бутадиена — 1,56 моль/л.

Определение средних молекулярных весов проводили вискосиметрически при конверсии 30%. Микроструктуру полимеров определяли методом ИК-спектроскопии.

Опыты, результаты которых приведены в табл. 1, показывают, что введение в систему AlCl_3 вызывает полимеризацию бутадиена, скорость которой растет с увеличением концентрации добавки до определенного предела. Максимальная скорость реализуется при $[\text{AlCl}_3] = 0,8 \text{ моль/л}$, причем дальнейшее увеличение концентрации добавки не оказывается на скорости процесса. Однако если $[\text{AlCl}_3]$ значительно меньше оптимальной, то процесс протекает с уменьшением скорости во времени и при определенной степени конверсии полностью прекращается. Опыты по добавлению AlCl_3 в ходе такой нестационарной полимеризации (рис. 1) свидетельствуют о том, что характер протекающих при этом процессов полностью совпадает с картиной, наблюдавшейся при введении добавок воды в аналогичных условиях [4].

Если на разлитых стадиях процесса добавить AlCl_3 в таком количестве, чтобы суммарная концентрация его в системе стала бы равной исходной концентрации AlCl_3 , обеспечивающей максимальную скорость, то наблюдается увеличение скорости процесса.

Чем раньше вводится дополнительный AlCl_3 , тем больше становится скорость нового процесса, но при этом она всегда остается меньшей, чем скорость процесса, где все количество AlCl_3 вводим сразу. Уменьшение скорости в зависимости от времени, прошедшего от начала основного процесса, связано, по-видимому, не с расходованием добавки, а с уменьшением числа активных центров.

Можно представить, что при недостатке электроноакцепторной добавки в системе не реализуется устойчивое равновесие, которое обеспечивает постоянную скорость в оптимальном случае. Это приводит к тому, что часть активных центров разрушается, причем процесс разрушения идет во времени, соизмеримом с периодом времени протекания полимеризации. Поэтому введение одного и того же количества AlCl_3 вызывает полимеризацию, скорость которой тем меньше, чем больше времени прошло от начала основного процесса. Это подтверждается еще и тем, что введение новой порции $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$, когда процесс уже прекратился, приводит

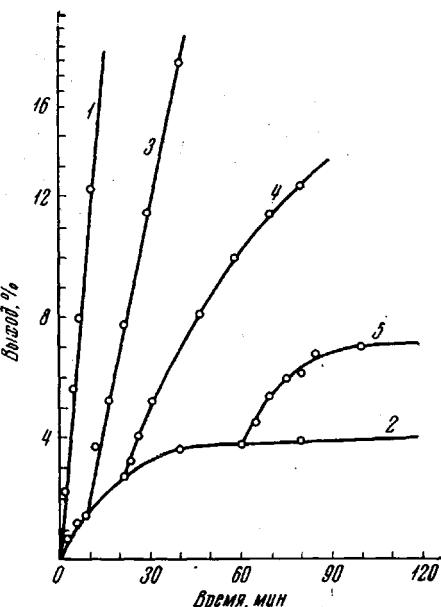


Рис. 1. Влияние добавок AlCl_3 в процессе полимеризации на выход полимера
 $[\text{Co}] = 0,0185 \text{ моль/л}; (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl} = 7,41 \text{ моль/л}$

Количество AlCl_3 , моль/л: исходное — 0,8 (1) и 0,15 (2); после добавки — 0,65 (3, 4); введено 0,015 моль/л $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ (5)

к возникновению полимеризации почти с той же скоростью и характером протекания, что и основной процесс.

На рис. 2 представлены результаты опытов с добавлением $C_2H_5AlCl_2$; при этом меняли отношение $(C_2H_5)_2AlCl : C_2H_5AlCl_2$, а суммарную кон-

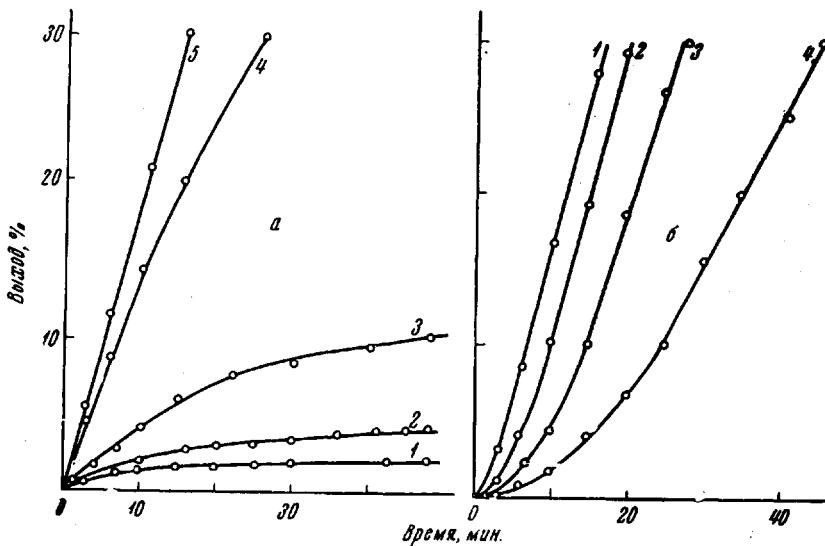


Рис. 2. Влияние соотношения $(C_2H_5)_2AlCl$ и $C_2H_5AlCl_2$ в алюминиевой компоненте катализитической системы на выход полиметана. $[Co] = 0,0185$ ммоль/л; $\Sigma[Al] = 7,0$ ммоль/л, $[Al] : [Co] = 320$

Концентрация $(C_2H_5)_2AlCl$ и $C_2H_5AlCl_2$, соответственно (ммоль/л): а: 1 — 7 и 0; 2 — 6,5 и 0,5; 3 — 6,0 и 1,0; 4 — 4,5 и 2,5; 5 — по 3,5; б: 1 — 2,5 и 4,5; 2 — 1,0 и 6,0; 3 — 0,5 и 6,0; 4 — 0 и 7

центрацию алюминийорганического соединения оставляли постоянной. Небольшие количества $C_2H_5AlCl_2$, эквивалентные добавкам $AlCl_3$, вызывают значительно меньший эффект. При увеличении концентрации дихло-

Таблица 2

Зависимость молекулярного веса от соотношения $(C_2H_5)_2AlCl$ и $C_2H_5AlCl_2$ в алюминиевой компоненте катализитической системы
($[Co] = 0,0185$ ммоль/л; $[Al] = 7,0$ ммоль/л; $[Al] : [Co] = 320$)

$(C_2H_5)_2AlCl$, моль/л · 10 ³	$C_2H_5AlCl_2$, моль/л · 10 ³	$M_w \cdot 10^{-3}$	Структура полимера		
			1,4-цик	1,4-транс	1,2-
7,0	—	—	—	—	—
6,0	0,5	20	—	<20	—
6,0	1,0	34	—	34	—
4,5	2,5	64	95,0	64	3,0
3,5	3,5	75	95,7	75	2,2
2,5	4,5	102	95,0	102	2,2
1,0	6,0	183	95,0	183	2,7
0,5	6,0	272	—	272	—
—	7,0	440	99,4	440	0,6

рида скорость процесса растет и достигает максимального значения для эквимолекулярного соотношения моно- и дихлорида алкилалюминия (так называемый этилсесквихлорид).

Дальнейшее увеличение концентрации $C_2H_5AlCl_2$ приводит к появлению индукционного периода, который становится максимальным при полном отсутствииmonoхлорида. После индукционного периода скорость полимеризации на каталитической системе $CoCl_2 \cdot (C_5H_5N)_2 - C_2H_5AlCl_2$ остается постоянной до больших степеней конверсии. Полученный полимер содержит 98–99% 1,4-циклических структур.

Необходимо отметить (табл. 1, 2), что молекулярный вес полимеров непрерывно растет с увеличением в системе количества электроноакцепторной добавки и наибольшее значение имеет при полной замене алюминиевой компоненты на $C_2H_5AlCl_2$. Наоборот, чем большее количество $(C_2H_5)_2AlCl$ присутствует в качестве сокатализатора комплексному хлориду кобальта, тем молекулярный вес полимеров меньше, а система $CoCl_2 \cdot (C_5H_5N)_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ в отсутствие добавок приводит к образованию олигомерного продукта с пренебрежимо малой скоростью.

Такая обратная зависимость молекулярного веса от количества $(C_2H_5)_2AlCl$ была прослежена и при полимеризации бутадиена на каталитической системе $CoCl_2 \cdot (C_5H_5N)_2 - (C_2H_5)_2AlCl$, активированной водой. Опыты, результаты которых иллюстрируются на рис. 3, показывают, что если скорость процесса после достижения определенного отношения $[Al]:[Co]$ не зависит от дальнейшего увеличения концентрации диалкилалюминийхлорида, то молекулярный вес обратно пропорционально уменьшается во всем интервале исследованных концентраций.

Полученные данные позволяют сделать предположение, что алюминиевая компонента принимает участие в формировании активных центров и ответственна за молекулярный вес образующихся полимеров. В зависимости от природы и количества алюминийорганического соединения в системе протекают процессы либо способствующие формированию активных центров и стабилизации растущих цепей, либо приводящие к разрушению этих центров и передаче цепей.

Выводы

1. Исследована полимеризация бутадиена на каталитической системе $CoCl_2 \cdot (C_5H_5N)_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ в присутствии добавок электроноакцепторного типа $AlCl_3$, $SnCl_4$ и $C_2H_5AlCl_2$.

2. Показано, что электроноакцепторные вещества способствуют увеличению скорости процесса полимеризации и молекулярного веса образующегося полимера.

3. Установлено, что каталитическая система $CoCl_2(C_5H_5N)_2 - C_2H_5AlCl_2$ активна при полимеризации бутадиена в 1,4-циклический полимер в отсутствие каких-либо добавок.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
7 III 1968

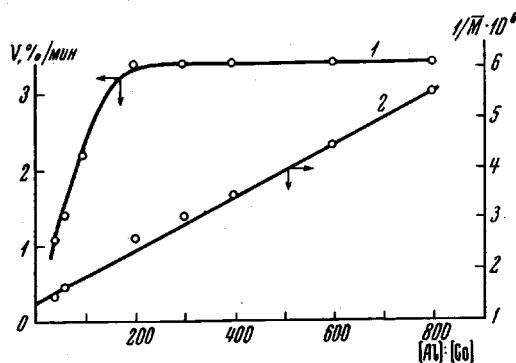


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации (1) и молекулярного веса (2) от отношения $[Al]:[Co]$ в каталитической системе $CoCl_2 \cdot (C_5H_5N)_2 - (C_2H_5)_2AlCl - H_2O$. $[Co] = 0,0185$; $[H_2O] = 0,5$ мкмоль/с.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Ю. Кирчевская, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 158, 4116, 1964.
2. M. Jiprin, Industr. and Engng Chem., Product Research and Development, 1, 32, 1963.
3. M. Jiprin, Industr. and Engng Chem., Product Research and Development, 4, 160, 1965.
4. И. Ю. Кирчевская, С. С. Медведев, Л. А. Волков, Г. В. Тимофеева, Докл. АН СССР, 163, 375, 1965.

BUTADIENE POLYMERIZATION ON CATALYTIC SYSTEM CoCl₂·(C₅H₅N)₂—(C₅H₅)₂AlCl IN PRESENCE OF ELECTRONOACCEPTOR ADDITIVES

G. V. Timofeeva, N. A. Kokorina, S. S. Medvedev

S u m m a r y

Butadiene polymerization on catalytic system CoCl₂·(C₅H₅N)₂—(C₅H₅)₂AlCl activated with AlCl₃, SnCl₄ and C₂H₅AlCl₂ has been studied. Electranoacceptor substances bring about increase rate of polymerization and molecular weight of the polymer. System CoCl₂·(C₅H₅N)₂—C₂H₅AlCl₂ causes polymerization of butadiene into 1,4-cis-polymer without other additives. R₂AlCl acts as chain transfer agent.
