

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1969

УДК 66.095.26:678.762

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ГОМОГЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ



*Л. С. Бреслер, В. А. Гречановский, А. Мужай,
И. Я. Поддубный*

Изучение механизма полимеризации включает два аспекта: во-первых, определение кинетической схемы процесса, т. е. установление типа реакций инициирования, роста и ограничения цепи и определение соответствующих констант скорости, и, во-вторых, выяснение структуры активных центров полимеризации. Настоящее исследование посвящено выполнению первой задачи, причем для получения наиболее полной информации наряду с кинетическим использован также статистический метод — анализ молекулярновесового распределения полимера в ходе процесса полимеризации.

Несмотря на то что кинетические исследования часто используются при изучении механизма полимеризации, далеко не во всех случаях возможна однозначная интерпретация результатов, так как при проведении кинетических измерений не всегда удается исключить максимальное число переменных.

В настоящей работе кинетика полимеризации бутадиена в *цис*-1,4-полимер изучена при сохранении постоянной концентрации мономера в течение всего опыта. Ранее было показано, что приготовление катализатора в присутствии мономера обеспечивает образование гомогенного катализатора в этой системе [1].

Методика эксперимента

Бутадиен с содержанием основного вещества свыше 99% очищали от следов винилклогексена фронтальной хроматографией на колонне длиной 5 м с набивкой из Al_2O_3 , обработанной едким натром, и высушивали над гидридом кальция.

Бензол марки х. ч. для приоскопии сушили над цеолитом NaA до содержания воды не более 15 ч. на 10^4 . Анализ на содержание влаги производили кондуктометрически с применением реагтива Фишера.

$\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$ (ТИБА) промышленного производства разбавляли бензолом до концентрации 0,3—0,5 моль/л. Содержание активной формы определяли по методу Теницицыной и Фарберова [2], общее содержание алюминия — комплексонометрически. Содержание активного алюмогидрогорганического соединения составляло не менее 85%. TiI_2Cl_2 готовили нагреванием смеси бензольных растворов TiCl_4 и TiI_4 [3] и анализировали на содержание общего гадогена по Фольгардту, свободного иода — титрованием бензольной вытяжки тиосульфатом, иодид-иона нитритным методом [4] и титана — комплексонометрически.

Для проведения полимеризации использована установка высокого давления УВД-5П-150 конструкции Института химической физики АН ССР [5]. Всю работу осуществляли в вакууме или в атмосфере сухого аргона. Постоянную концентрацию мономера в растворе поддерживали путем сохранения постоянного парциального давления бутадиена в терmostатированном реакторе. Измерение скорости реакции производили по уменьшению объема жидкого бутадиена в терmostатированном градуированном мернике. Кинетические исследования проводили в интервале скоростей полимеризации, значительно меньших, чем заранее измеренная скорость растворения бутадиена в бензоле или бензольных растворах полимера. Концентрация поли-

мера в растворе в конце опытов не превышала 1,5 моль/л, так что скорость полимеризации измеряли в кинетической, а не в диффузионной области. Температуру в реакторе поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$.

Компоненты реакционной смеси подавали в тщательно высушенный эвакуированный реактор в следующем порядке: бензол, раствор ТИБА, бутадиен; через 15 мин. после термостатирования подавали раствор $TiCl_2$ и этот момент считали началом полимеризации. В случае необходимости можно было отбирать пробы реакционной смеси. Реакцию прекращали добавлением этанола, затем полимер высаживали из раствора этанолом, добавляя антиоксидант; полимер высушивали в вакууме, контролируя взвешиванием количества заполимеризованного мономера. Определение молекулярновесового распределения полимеров проводили по известной методике [6].

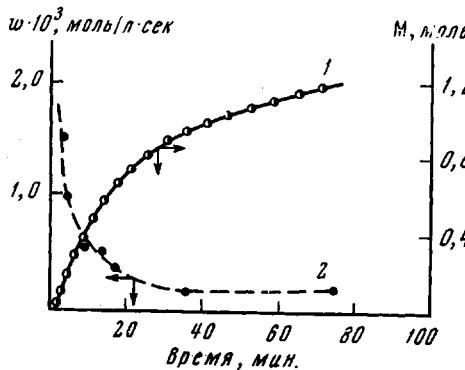


Рис. 1

Рис. 1. Полимеризация бутадиена в бензольном растворе при 20° . $[C_6H_6] = 0,5 \text{ моль/л}; [TiCl_2] = 1 \text{ ммоль/л}; Al : Ti = 6$:

1 — количество полимеризованного мономера M ; 2 — скорость полимеризации

Рис. 2. Изменение скорости полимеризации при 20° во времени в координатах $I/w - t$:

1 — опыт В-4, $[C_6H_6] = 0,5 \text{ моль/л}, [TiCl_2] = 1 \text{ моль/л}, Al : Ti = 5,5$; 2 — опыт Г-6, $[C_6H_6] = 0,5 \text{ моль/л}, [TiCl_2] = 0,5 \text{ ммоль/л}, Al : Ti = 7$

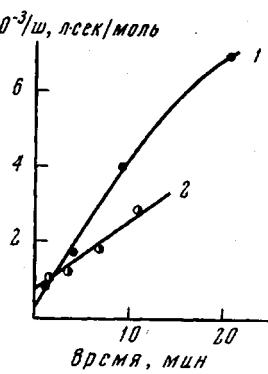


Рис. 2

Для определения числа связей «углерод — металлы» в полимере в нескольких опытах дезактивацию производили этанолом, меченным тритием по гидроксильной группе. $C_2H_5OH^3$ был приготовлен растворением высокоактивной тритиевой воды в абсолютном этаноле. Градуировку активности полученного спирта осуществляли дезактивацией раствора дилитийполиизопрена, молекулярный вес которого определяли титрованием активных концов по Джильману [7]. Такой метод определения активности спирта позволял производить относительное измерение радиоактивности исследуемых полимеров (по отношению к эталонному дилитийполиизопрену).

Молекулярный вес полимера рассчитывали по формуле:

$$\bar{M}_n \text{ радиометрич} = \frac{J_{\text{эталон}}}{J_{\text{образец}}} \cdot \bar{M}_n \text{ эталон} = 835 \frac{J_{\text{эталон}}}{J_{\text{образец}}}.$$

Методика подготовки полимеров к измерению и методика определения радиоактивности описаны ранее [8].

Результаты и их обсуждение

Изучение полимеризации бутадиена в присутствии катализитической системы $TiCl_2$ — ТИБА при постоянной концентрации мономера показало, что активность катализатора значительно меняется во времени (рис. 1). Скорость полимеризации быстро возрастает до максимального значения (что указывает на быстрое инициирование полимеризации), а затем убывает во времени до некоторого постоянного значения по кривой, лучше всего описываемой законом второго порядка (рис. 2). [1].

В тех исследованиях, где весь мономер подается в начале опыта (например, [3]), все уменьшение скорости относят за счет падения концентрации мономера; однако в нашем случае концентрация мономера посто-

яна, и понижение скорости может быть обусловлено только уменьшением количества одновременно растущих макромолекул.

Характерными признаками процесса полимеризации на $TiCl_2Cl_2 + TiBA$ при постоянной концентрации бутадиена являются также следующие: 1) в исследованном интервале температур ($10-40^\circ$) число полимерных молекул в системе остается постоянным в ходе полимеризации, т. е. $[P]_t = \frac{Q_t}{(\bar{M}_n)_t} = \text{const}$, где $[P]_t$ — концентрация молекул полимера в

момент t , Q_t — выход полимера, г/л; $(\bar{M}_n)_t$ — среднечисленный молекулярный вес в момент t , определенный по данным седиментации в ультрацентрифуге (табл. 1); 2) все молекулы полимера растут в течение всего периода полимеризации, т. е. являются «живыми» цепями, поскольку не только возрастает средний молекулярный вес полимера, но и на кривых молекулярновесового распределения (МВР) не наблюдается накопления во времени низкомолекулярной фракции «мертвого» полимера (рис. 3).

Эти данные указывают на отсутствие в нашей системе реакции истинного кинетического обрыва и передачи цепи. Естественно предположить, что в таком случае уменьшение активности катализатора до некоторой постоянной величины связано с наличием обратимой реакции дезактивация \rightleftharpoons реактивация, в которой участвуют активные центры и которая в течение полимеризации достигает равновесия. Эти представления подтверждаются прежде всего результатами опытов по дезактивации реакционной смеси радиоактивным этанолом (табл. 2). Независимо от продолжительности полимеризации число связей углерод — металл в полимере постоянно; следовательно, при полимеризации бутадиена под влиянием $TiCl_2Cl_2 + TiBA$ не происходит реакции передачи цепи через свободные алюминийорганические соединения, отмеченной для полимеризации этилена на $TiCl_4 + AlR_3$ [9].

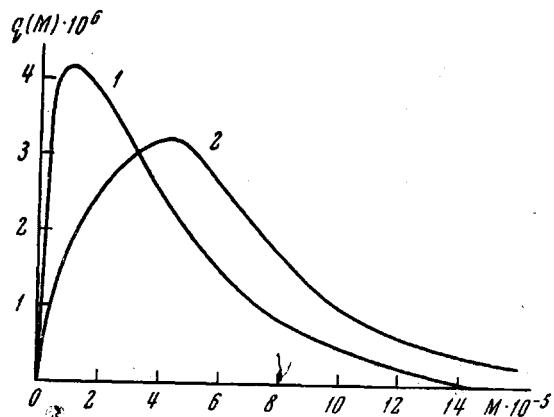


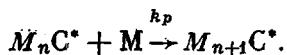
Рис. 3. Зависимость МВР полимеров от длительности полимеризации при 30° ; $[C_4H_6] = 0,5$ моль/л, $[TiCl_2Cl_2] = 0,5$ ммоль/л; $Al : Ti = 6$:
1 — $\tau = 8,5$ мин.; $M_n = 149\,000$; $M_w/M_n = 2,62$; 2 — $\tau = 120$ мин.; $M_n = 291\,000$; $M_w/M_n = 1,96$

Таблица 1

Изменение среднего молекулярного веса полибутадиена в ходе полимеризации

Опыт, №	Время от начала полимеризации, мин.	Выход полимера, г/л	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	Концентрация макромолекул, ммоль/л	Опыт, №	Время от начала полимеризации, мин.	Выход полимера, г/л	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	Концентрация макромолекул, ммоль/л
Б-21	25	40,0	80,6	0,550	Б-33	120	52,3	291,0	0,179
	60	60,7	137,0	0,442		60	63,7	61,2	1,120
	8	12,9	151,0	0,086		1320	142,0	112,0	1,265
Б-23	40	27,0	207,0	0,130	Б-22	10	9,0	37,1	0,243
	27	22,4	51,0	0,439		60	20,6	38,6	0,532
	60	27,3	71,0	0,384		120	30,8	69,7	0,442
Б-32	9	23,2	149,0	0,156	Б-30	14	17,9	127,8	0,154
						80	39,5	249,9	0,158

Такая экстраполяция * дает значение начальной скорости w_0 , которое осуществлялось бы в первый момент полимеризации, если бы инициирование было действительно мгновенным, и, таким образом, является скоростью реакции роста полимерной цепи, т. е. скоростью реакции



Число активных центров, отвечающих скорости w_0 , представляет собою просто число молекул в системе (по условию вычисления w_0), т. е.

$$C_0 = [P]_t = \frac{Q_t}{(M_n)_t}.$$

Начальная скорость роста цепи w_0 имеет первый порядок по концентрации TiI_2Cl_2 и концентрации мономера (рис. 4), т. е. $w_0 = \text{const} \cdot [M][Ti]$, как это обычно наблюдается для катализаторов Циглера — Натта.

Концентрация активных центров в начальный момент C_0 , по нашим данным, зависит от концен-

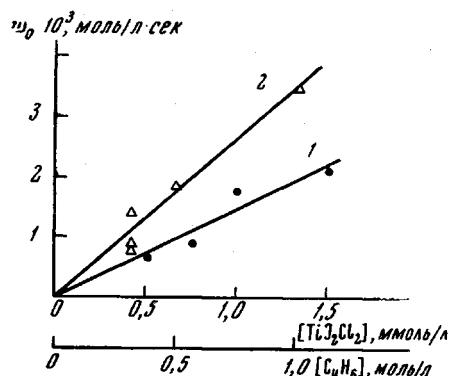


Рис. 4

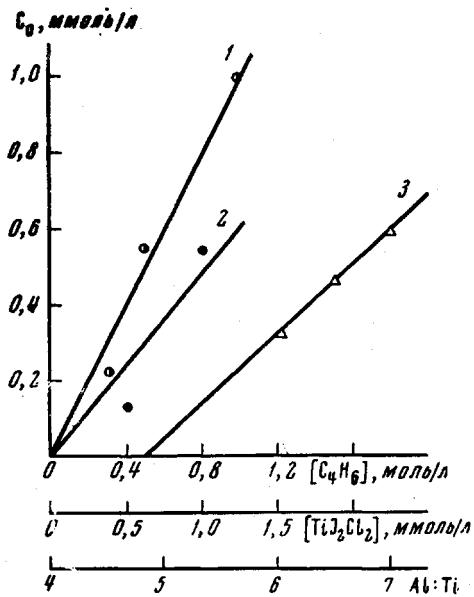


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации w_0 при 20° и соотношении $\text{Al} : \text{Ti} = 6$ от концентрации:

1 — TiI_2Cl_2 ; $[C_4H_6] = 0,5$ моль/л; 2 — мономера; $[TiI_2Cl_2] = 1$ моль/л

Рис. 5. Зависимость числа растущих полимерных цепей C_0 при 20° от концентрации: 1 — бутадиена, опыты Б-27, Б-24, Б-35 (1); 2 — TiI_2Cl_2 , опыты Б-21 и Б-23 (2); от соотношения $\text{Al} : \text{Ti}$, опыты Г-3, Г-4 и Г-6 (3). Условия полимеризации см. табл. 3

трации мономера, галогенида титана и мольного соотношения ТИБА / $[TiI_2Cl_2]$ (рис. 5).

Следует отметить, что характерная для всех металлоорганических катализаторов чувствительность к микропримесям наблюдается также и в исследованном нами случае. Поэтому для изучения зависимости концентрации активных центров от концентрации реагентов приходится использовать только данные, полученные на одной и той же паре мономеров

* Не во всех опытах удается произвести линейную экстраполяцию по закону $1/w_t = \text{const} \cdot t$; в некоторых опытах наблюдается порядок ниже второго и тогда для получения более точных значений w_0 взято среднее из двух экстраполяций по кривым $1/w(t)$ и $\ln w(t)$ к $t = 0$.

и катализитических растворов. В таком случае расхождение в величинах C_0 для параллельных опытов не превышает 5%; при применении различных реагентов разброс в значениях C_0 для опытов, поставленных в одинаковых условиях, доходит до 30% (табл. 3).

Из данных табл. 3 видно, что концентрация активных центров C_0 во всех случаях не превышает концентрации TiI_2Cl_2 , что указывает на непременное наличие титана в катализитическом комплексе.

Отметим также, что степень использования TiI_2Cl_2 для образования активных центров (не менее 25%, табл. 3) является дополнительным подтверждением того, что полимеризация в присутствии изученного нами катализатора протекает в гомогенных условиях.

Учитывая высказанные и линейную зависимость C_0 от $[M]$, $[TiI_2Cl_2]$ и от $([AlR_3] - A)$ (рис. 5), можно написать $C_0 = a[TiI_2Cl_2]([AlR_3] - A)[M]$, где $[TiI_2Cl_2]$, $[AlR_3]$ и $[M]$ — концентрации компонентов системы; a — коэффициент пропорциональности; A — постоянная величина. Эта зависимость дает определенное представление о механизме инициирования полимеризации; по-видимому, он заключается не только в известной реакции TiI_2Cl_2 и AlR_3 (реакции восстановления и алкилирования галогенида титана с образованием комплекса между титанорганическим и алюминийорганическим соединениями), но и в координации образовавшегося комплекса с мономером, т. е. мономер принимает непосредственное участие в образовании активного центра.

Интересным является тот факт, что поскольку C_0 линейно зависит от $[M]$ и w_0 также имеет первый порядок по концентрации мономера, то $w_0 = \frac{dQ}{dt} \Big|_{t=0} = k_p C_0$, т. е. скорость роста цепи зависит от концентрации

мономера не непосредственно, а только через связанную с последней величину концентрации активных центров. Этот результат скорее всего связан со сложностью реакции формирования полимерной цепи. Предполагается [10], что процесс роста цепи протекает в две стадии: 1) координация мономера с активным комплексом; 2) внедрение мономера по связи полимер — катализатор, представляющее собой внутрикомплексную перегруппировку.

Если общая скорость реакции определяется второй, мономолекулярной стадией, то скорость удлинения полимерной цепи, т. е. скорость роста будет иметь нулевой порядок по мономеру. Экспериментальные значения C_0 и k_p приведены в табл. 3. Разброс в значениях k_p меньше разброса в зна-

чениях C_0 , хотя $k_p = \frac{w_0}{C_0}$ и, казалось бы, должны были бы прибавляться

еще погрешности в определении w_0 . Достигнув точность в определении значения k_p обусловлена тем, что мы в своих расчетах пользовались истинной концентрации «действующих» активных центров, определяемой из экспериментальных данных по выходу полимера и его МВР, чем автоматически исключалось влияние нестандартности использованных реагентов.

Рассмотрим теперь изменение концентрации растущих цепей в процессе полимеризации. Можно представить себе два варианта равновесия дезактивация \rightleftharpoons реактивация:

1) два активных центра ассоциируют в какой-либо более сложный комплекс и затем вновь диссоциируют; активной является только мономерная форма, подобно тому, как это имеет место при полимеризации в присутствии литийорганических соединений [11]:



2) два активных центра обмениваются лигандами таким образом, что оба они дезактивируются; реактивация требует обратного обмена:



Такой механизм является также вполне вероятным, так как известно, что для получения полимера определенной структуры требуется комплексный катализатор вполне определенного строения (например, для полибутадиенов см. [12]).

Различие в кинетических расчетах для двух механизмов состоит лишь в том, что обратная реакция по уравнению (I) мономолекулярна, а обратная реакция по уравнению (II) бимолекулярна.

Если учесть, что суммарное число активных и неактивных цепей в течение опыта постоянно и равно C_0 , то решение простых дифференциальных уравнений [13] приводит к следующим выражениям:

для случая I:

$$k_1 = \frac{1}{2At} \ln \frac{\frac{k_p^I}{2} - A - \frac{C_0 C^*}{C_0 - C^*}}{\frac{k_p^I}{2} + A - \frac{C_0 C^*}{C_0 - C^*}}, \quad (1)$$

$$C^* = C_0 \frac{\frac{k_p^I}{2} + A \operatorname{cth}(Ak_1 t)}{C_0 + \frac{k_p^I}{2} + A \operatorname{cth}(Ak_1 t)}, \quad (2)$$

$$\text{где } A = \pm \sqrt{\frac{(k_p^I)^2}{4} + k_p^I C_0} = \pm \frac{C_{st}^*(2C_0 - C_{st}^*)}{2(C_0 - C_{st}^*)};$$

для случая II:

$$k_1 = \frac{1}{2C_0 \sqrt{k_p^{II}}} \ln \frac{\frac{C_0 - C^*}{C_0} (1 - \sqrt{k_p^{II}})}{\frac{C_0 - C^*}{C_0} (1 + \sqrt{k_p^{II}})}, \quad (3)$$

$$C^* = C_0 \frac{\sqrt{k_p^{II}} \operatorname{cth}(t \cdot C_0 \cdot k_1 \sqrt{k_p^{II}})}{1 + \sqrt{k_p^{II}} \operatorname{cth}(t \cdot C_0 \cdot k_1 \sqrt{k_p^{II}})}, \quad (4)$$

где k_1 — константа скорости дезактивации; k_p — константа равновесия;

в первом случае $k_p^I = \frac{k_2}{2k_1} = \frac{(C_{st}^*)^2}{C_0 - C_{st}^*}$, во втором случае $k_p^{II} = \frac{k_2}{k_1} =$

$= \frac{(C_{st}^*)^2}{(C_0 - C_{st}^*)^2}$, где t — время; $C_{st}^* = w_{st} / k_p$ — концентрация активных

катализитических центров при равновесии (после достижения стационарной скорости); C_0 и C^* — концентрации активных катализитических центров при $t = 0$ и t , соответственно.

Формулы (1) и (3) представляют простую возможность для проверки предложенной схемы. Действительно, умножая числитель и знаменатель дроби под знаком логарифма на величину k_p и полагая, что изменение величины скорости связано лишь с изменением числа катализитических цент-

ров в активном состоянии, т. е. что в любой момент времени $w = k_p C^*$, получаем для случая I:

$$\ln \frac{\frac{w_{st}^2}{2(w_0 - w_{st})} - \frac{w_{st}(2w_0 - w_{st})}{2(w_0 - w_{st})} - \frac{w_0 w}{w_0 - w}}{\frac{w_{st}^2}{2(w_0 - w_{st})} + \frac{w_{st}(2w_0 - w_{st})}{2(w_0 - w_{st})} - \frac{w_0 w}{w_0 - w}} = 2A k_1 t = \text{const} \cdot t; \quad (5)$$

для случая II:

$$\ln \frac{1 - \frac{w_0 - w}{w_0} (1 - \sqrt{k_p^{II}})}{1 - \frac{w_0 - w}{w_0} (1 + \sqrt{k_p^{II}})} = 2k_1 C_0 \sqrt{k_p^{II}} t = \text{const} \cdot t; \quad (6)$$

$$\text{где } k_p^{II} = \frac{w_{st}^2}{(w_0 - w_{st})^2}.$$

Для проверки этих выражений достаточно данных, полученных в одном опыте; расчеты, проведенные для 45 опытов, удовлетворительно согласуются как со схемой I, так и со схемой II.

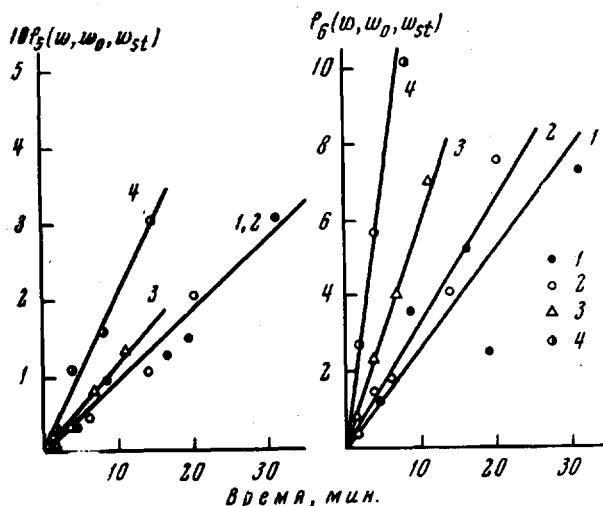


Рис. 6. Проверка достоверности кинетической схемы дезактивации и реактивации растущих макромолекул по уравнениям (5) и (6):

$f_5(w, w_0, w_{st})$ и $f_6(w, w_0, w_{st})$ — значение левой части уравнений (5) и (6), соответственно. Прямые по данным опытов Б-23 (1), Г-3 (2), Г-6 (3), и Г-10 (4). Условия полимеризации см. табл. 3.

На рис. 6 приведены типичные прямые по уравнениям (5) и (6). На основании кинетических данных не удается, таким образом, однозначно решить вопрос о мономолекулярном или бимолекулярном характере реакции реактивации. Это связано с тем, что различия в скорости полимеризации, обусловленные типом реактивации, заметны лишь вблизи стационарного периода, где эти различия перекрываются экспериментальными погрешностями в определении скорости полимеризации ($\Delta w_{st} / w_{st}$). Значения k_1 , k_2 и k_p по данным различных опытов приведены в табл. 4.

Зная закон, по которому изменяется скорость полимеризации (формулы (2) и (4)), и учитывая, что число полимерных молекул в системе постоянно и равно C_0 , можно вычислить функцию, по которой изменяется среднечисленный молекулярный вес полимера в течение опыта;

$$(\bar{M}_n)t = \frac{Q_t}{C_0} = \frac{54}{C_0} \int_0^t w dt = \frac{54k_p}{C_0} \int_0^t C^* dt, \quad (7)$$

где 54 — молекулярный вес мономерного звена.

Из уравнения (7) с учетом (2) и (4) получаем для мономолекулярной реактивации

$$(\bar{M}_n)_t = \frac{54k_p}{C_0} \left\{ C_{st} t + \frac{1}{k_1} \ln \frac{\exp \left[\frac{-C_{st}(2C_0 - C_{st})}{C_0 - C_{st}} t \right] - \frac{C_0^2}{(C_0 - C_{st})^2}}{1 - \frac{C_0^2}{(C_0 - C_{st})^2}} \right\}; \quad (8)$$

для бимолекулярной реактивации

$$(\bar{M}_n)_t = \frac{54k_p}{C_0(\sqrt{k_p^{II}} + 1)} \left[C_0 \sqrt{k_p^{II}} t + \frac{1}{k_1(1 - \sqrt{k_p^{II}})} \ln \right.$$

$$\left. \frac{\sqrt{k_p^{II}} + 1 - (1 - \sqrt{k_p^{II}}) e^{-2Bt}}{2\sqrt{k_p^{II}}} \right] \quad (9)$$

где $B = C_0 k_1 \sqrt{k_p^{II}}$.

Выражение под знаком логарифма описывает рост молекулярного веса полимера в нестационарный период, линейная часть — после установления стационарной скорости полимеризации. На рис. 7 приведены кривые $(\bar{M}_n)_t$, рассчитанные на электронной счетной машине «Найри» по формуле

Таблица 4

Экспериментальные значения констант скоростей и констант равновесия реакций дезактивации и реактивации *

Опыт, №	Продолжительность полимеризации, мин.	$(\bar{M}_n) \cdot 10^{-3}$, найдено	Мономолекулярная реактивация				Бимолекулярная реактивация			
			k_1 , сек^{-1}	$k_2 \cdot 10^4$, $\text{моль} \cdot \text{сек}$	$k_p \cdot 10^4$, $\text{моль}/\text{л}$	$(\bar{M}_n) \cdot 10^{-3}$, вычисление	k_1 , сек^{-1}	$k_2 \cdot 10^4$, $\text{моль} \cdot \text{сек}$	$k_p \cdot 10^4$, $\text{моль}/\text{л}$	$(\bar{M}_n) \cdot 10^{-3}$, вычисление
Б-22	8,75	37,1	38,5	0,97	1,26	19,8	34,2	10,60	3,10	19,5
Г-11	5	57,0	92,1	0,128	0,07	83,2	73,4	5,63	0,77	87,0
Б-21	24	80,6	7,55	0,518	3,43	70,2	17,6	6,81	3,87	76,6
	60	137,0	7,55	0,518	3,43	128,0	17,6	6,81	3,87	114,6
Б-27/1	7	43,3	26,3	0,274	0,52	66,8	39,8	9,85	2,47	40,4
В-15	60	77,3	11,55	0,163	0,70	93,8	14,77	14,1	9,54	47,7
В-19	9,5	38,0	22,2	0,370	0,84	25,4	19,8	1,78	0,898	26,6
Б-23	7,5	151,0	20,6	0,148	0,34	86,1	26,8	7,39	2,76	52,8
	39	207,0	20,6	0,148	0,34	212,1	26,8	7,39	2,76	109,2
Г-3	9,25	66,0	9,41	0,113	0,87	61,0	8,59	2,40	2,83	63,0
	29	118,0	9,41	0,113	0,87	114,2	8,59	2,40	2,83	119,0
Г-4	34	69,0	13,30	0,175	0,66	71,3	12,77	0,78	0,607	72,7
Г-6	68	75,0	9,0	0,410	0,61	107,8	9,05	0,96	1,06	85,3
Б-32	27	51,0	70,6	0,165	0,12	44,6	62,2	1,78	0,237	20,9
Б-33	7,5	149,0	38,2	0,143	0,19	83,0	40,5	4,36	1,033	98,5
Г-8	2,5	60,0	31,2	0,094	0,15	59,3	31,6	1,87	0,600	55,8
	67,5	149,0	31,2	0,094	0,15	98,0	31,6	1,87	0,600	246,0
Г-7	8,25	128,0	25,3	0,127	0,25	140,0	36,7	5,29	1,44	117,0
Г-10	1,7	54,0	74,4	0,118	0,079	52,4	73,4	5,64	0,77	113,0
Г-12	59	64,0	35,7	0,122	0,171	81,5	40,2	13,7	0,342	63,2

* Условия полимеризации см. табл. 3

лам (8) и (9) из данных опыта Б-21 (см. табл. 3 и 4). Молекулярные веса, рассчитанные по формулам (8) и (9), удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами (см. табл. 4).

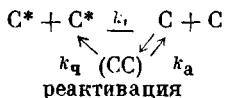
Из величин k_p , приведенных в табл. 3, по уравнению Аррениуса с помощью метода наименьших квадратов рассчитано значение энергии активации реакции роста цепи, составляющее $12,6 \pm 0,4$ ккал/моль (табл. 5).

Величина энергии активации реакции роста удовлетворительно согласуется с литературными данными ($11,2 \pm 0,5$ ккал/моль) для полимеризации бутадиена на $TiI_4 + TiBA$ [14].

Значение k_1 , k_2 и k_p , полученные из данных 16 опытов, также усреднены по методу наименьших квадратов, и, несмотря на значительные погрешности при определении отдельных значений k_1 , k_2 и k_p (см. табл. 4), полученных с помощью многократных пересчетов, можно было с достаточной достоверностью определить энергию активации для реакций дезактивации и реактивации активных центров (см. табл. 5).

Рис. 7. Изменение среднечисленного молекулярного веса полимера во времени, рассчитанное по данным опыта Б-21 и кинетическим схемам I (1) и II (2); точки экспериментальные

Отрицательное значение энергии активации для реакции реактивации указывает, по-видимому на то, что эта реакция протекает по сложному механизму, возможно, в две стадии [15]:



Если происходит быстрое обратимое образование промежуточного комплекса с константой равновесия k_a и энталпийей образования $\Delta H_a < 0$, а затем его медленная мономолекулярная перегруппировка с константой скорости k_q , то $k_2 = k_q k_a$, и кажущаяся энергия активации для реактивации $E_2 = \Delta H_a + E_q$; при $\Delta H_a < 0$ и $|\Delta H_a| < E_q$ $E_2 < 0$.

Независимым способом проверки вышеизложенной кинетической схемы процесса полимеризации может служить изучение характера МВР полимеров и сравнение его с функцией распределения, рассчитанной на основании этой схемы.

Расчет индекса полидисперсности \bar{M}_w / \bar{M}_n из кинетических данных для подобной схемы проведен в работе Коулмана и Фокса [15]. Они рассмотрели процесс полимеризации «живых цепей», существующих в двух различных состояниях (I и II), причем в каждом из этих состояний происходит рост цепи, но с различной скоростью.

Коулман и Фокс решили задачу в общем виде, принимая, что в момент начала полимеризации установилось равновесие между центрами в различных состояниях, причем переходы из одного состояния в другое происходят мономолекулярно и инициирование полимеризации мгновенно.

По аналогии с работой [15] для нашей кинетической схемы можно составить систему дифференциальных уравнений, описывающих изменение во времени количества полимерных молекул P_n коэффициента полимеризации n , учитывая, что в нашем случае рост происходит с константой скорости k_p лишь в одном из двух состояний.

Пусть $P_{n,1}(t)$ — вероятность того, что произвольная молекула коэффициента полимеризации n находится в активном состоянии; $P_{n,2}(t)$ — ве-

Таблица 5

Основные кинетические константы реакций, протекающих при полимеризации бутадиена на $TiCl_2 + TiBA$

Темпера- тура опыта, °C	Константа скорости роста цепи k_p , сек^{-1}	Равновесие $2 C^* \rightleftharpoons C_2$		
		k_1 , л/моль·сек	$k_2 \cdot 10^4$, сек^{-1}	$k_p \cdot 10^2$, моль/л
10	1,86	9,96	4,89	24,60
20	3,98	17,80	2,52	6,92
30	8,34	31,20	1,35	2,15
40	15,70	52,60	0,75	0,72
	$E_a = 12,5 \pm 0,4$ ккал/моль	$E_a = 9,8 \pm 0,6$ ккал/моль	$E_a = -11,0 \pm 0,5$ ккал/моль	

Таблица 5 (продолжение)

Темпера- тура опыта, °C	Константа скорости роста цепи k_p , сек^{-1}	Равновесие $2 C^* \rightleftharpoons 2 C$		
		k_1 , л/моль·сек	$k_2 \cdot 10^4$, л/моль·сек	$k_p \cdot 10^2$, моль/л
10	1,86	13,1	5,59	4,80
20	3,98	23,2	3,73	1,63
30	8,34	39,4	2,56	0,75
40	15,70	65,1	1,82	0,32
	$E_a = 12,5 \pm 0,4$ ккал/моль	$E_a = 9,5 \pm 0,5$ ккал/моль	$E_a = -6,8 \pm 0,5$ ккал/моль	

проявление того, что молекула коэффициента полимеризации n находится в неактивном состоянии, тогда вероятность обнаружить в системе молекулу коэффициента полимеризации n в любой момент времени будет

$$Q_n(t) = P_{n,1}(t) + P_{n,2}(t).$$

В начальный момент $t = 0$ в системе нет полимера, т. е. $Q(0) = 1$; кроме того, при $t = 0$ все молекулы активны, т. е. $P_{1,1}(0) = 1$ и $P_{1,2}(0) = 0$; разумеется, $P_{n,1}(0) = P_{n,2}(0)$ при $n > 1$.
Для всех $t > 0$

$$\sum_{n=1}^{\infty} P_{n,1}(t) = \frac{C^*(t)}{C} = F;$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} P_{n,2}(t) = 1 - F,$$

где $C^*(t)$ — концентрация молекул, растущих в данный момент t , и описываемая для случая мономолекулярной реактивации функцией (2) для случая бимолекулярной реактивации функцией (4).

Учитывая, что скорость роста цепи $\frac{dQ}{dt} = k_p C^*$, получаем:

1) для случая мономолекулярной реактивации:

$$\left\{ \begin{array}{l} dP_{1,1}(t)/dt = -(k_p + k_1 F) P_{1,1}(t) + \frac{1}{2} k_2 P_{1,2}(t) \\ dP_{1,2}(t)/dt = -\frac{1}{2} k_2 P_{1,2}(t) + k_1 F P_{1,1}(t) \\ \text{и при } n > 1 \\ \dots \\ dP_{n,1}(t)/dt = -(k_p + k_1 F) P_{n,1}(t) + k_p P_{n-1}(t) + \frac{k_2}{2} P_{n,2}(t) \\ dP_{n,2}(t)/dt = -\frac{k_2}{2} P_{n,2}(t) + k_1 F P_{n,1}(t) \end{array} \right.$$

Множитель $\frac{1}{2}$ в соответствующих членах уравнений (I) возникает из-за того, что в данном случае концентрация ассоциатов составляет половину от концентрации неактивных полимерных молекул;

2) для случая бимолекулярной реактивации:

Нам не удалось получить решение этой системы дифференциальных уравнений с переменными коэффициентами и для сравнения экспериментальных данных с расчетными были применен следующий прием.

После достижения равновесия, т. е. в области постоянной скорости полимеризации, наш случай по существу не отличается от задачи, рассмотренной в [15]. Действительно, в этой области $F = C_{st}^* / C_0 = \text{const}$ и может быть включено в величину константы скорости превращений I \rightleftharpoons II. Тогда можно воспользоваться уравнениями, выведенными в работе [15], для вычисления численного и весового среднего длин отрезков полимерных молекул, выросших на участке стационарной скорости за интервал времени от t_1 до t_2 , т. е. $\tau = t_2 - t_1$:

$$\begin{aligned}(\overline{\Delta P})_n(\tau) &= 1 + \bar{k}\tau, \\ \bar{k} &= \frac{\lambda_a k_p}{\lambda_a + \lambda_b} = k_p \cdot \frac{{C_{st}}^*}{C_0}; \\ (\overline{\Delta P})_w(\tau) &= 1 + \bar{k}\tau + \frac{(1 + b/\bar{k}a)\bar{k}\tau - \frac{b}{a^2}(1 - e^{-a\tau})}{1 + \bar{k}\tau}; \\ \Delta \left(\frac{\overline{\Delta P}_w}{P_n} \right) &= 1 + (1 + b/\bar{k}a) \overline{(\Delta P)_n}^{-1} - \\ &- [1 + b/\bar{k}a + ba^{-2}(1 - e^{-a\tau})] \cdot \overline{(\Delta P_n)}^{-2},\end{aligned}$$

$$\text{где } a = \lambda_a + \lambda_b; \quad b = \frac{2k_p^2 \lambda_a \lambda_b}{(\lambda_a + \lambda_b)^2} = \frac{2k_p^2 C_{st}^* (C_p - C_{st}^*)}{C_0^2}$$

и для мономолекулярной дезактивации:

$$\lambda_a = \frac{k_2}{2}; \quad \lambda_b = k_1 \cdot C_{st}^*;$$

для случая бимолекулярной реактивации:

$$\lambda_a = k_1 C_{st}^*; \quad \lambda_b = k_2 (C_0 - C_{st}^*)$$

Но эти вновь выросшие участки статистически присоединены к молекулам, присутствующим в системе к моменту t_1 , так что для вычисления $P_n(t_2)$ и $\bar{P}_n(t_2)$ были выведены специальные формулы (приложение):

$$\bar{P}_n(t_2) = \bar{P}_n(t_1) + (\Delta \bar{P})_n(\tau),$$

$$\bar{P}_w(t_2) = \frac{\bar{P}_w(t_1) \cdot \bar{P}_n(t_1) + 2\bar{P}_n(t_1) (\Delta \bar{P})_n(\tau) + (\Delta \bar{P})_n(\tau) (\Delta \bar{P})_w(\tau)}{\bar{P}_n(t_2)}$$

Таким образом, имея две пары значений \bar{M}_n и \bar{M}_w в области стационарной скорости полимеризации, можно, используя кинетические параметры, вычислить из значений для времени t_1 данные для времени t_2 и сравнить их с экспериментальными результатами.

Таблица 6

Вычисление индекса полидисперсности полибутадиена
в области стационарной скорости полимеризации

Опыт, №	Продолжитель- ность полимери- зации, мин.	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Метод расчета
Б-21	25	256	81	3,18	Эксперимент
	60	380	137	2,77	То же
	60	330	109	3,02	Вариант I
	60	278	103	2,69	» II
Б-32	27	134	51	2,63	Эксперимент
	60	189	71	2,62	То же
	60	208	63	3,32	Вариант I
	60	222	63	3,5	То же II
Б-35	60	129	62	2,09	Эксперимент
	120	312	112	2,78	То же
	120	258	95	2,71	Вариант I
	120	194	88	2,22	То же II
В-22	60	94	38,6	2,44	Эксперимент
	120	189	69,7	2,72	То же
	120	183	65,4	2,78	Вариант I
	120	189	62,2	3,04	То же II

Полученное нами удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных значений \bar{M}_w , \bar{M}_n и $r = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ (табл. 6) позволяет заключить, что в случае полимеризации бутадиена на TiI_2Cl_2 — ТИБА действительно происходит безобрывный рост полимерных цепей («живые цепи»), причем наблюдается обратимая дезактивация и реактивация активных центров, достигающая равновесия в ходе полимеризации. Экспериментальная кривая изменения индекса полидисперсности во времени (рис. 8) согласуется с теоретическими предсказаниями о том, что в ходе полимеризации при наличии обратимой дезактивации — реактивации МВР долж-

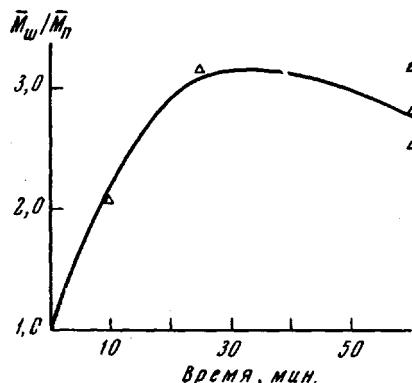


Рис. 8. Изменение во времени индекса полидисперсности \bar{M}_w / \bar{M}_n полибутадиена при 20° ; $[Ti] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[C_4H_6] = 0,5$ моль/л; $Al : Ti = 6$

весия в реакции дезактивации \rightleftharpoons установления этого равновесия (например, для случая этилена или пропилена) в течение опыта имеет место лишь расширение МВР.

Авторы призывают В. Н. Грибову и М. С. Бреслеру за ценные обсуждения, А. С. Клионскому за расчеты на «Наири» и Т. К. Чуркиной за помощь в проведении опытов.

но сначала расширяться, затем сужаться, причем в пределе можно получить полимер с $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1$ [15].

Можно предполагать, что наличие обратимой дезактивации растущих цепей является причиной возникновения полидисперсных полимеров также на других циглеровских системах, например, при полимеризации этилена и пропилена. Величина индекса полидисперсности при таком механизме зависит лишь от соотношения между константами роста k_p и реакцией дезактивации k_t и реактивации $k_{t'}$.

Интересно отметить, что положение максимума на кривой зависимости \bar{M}_w / \bar{M}_n от t соответствует приблизительно времени установления равновесия в реакции дезактивации; поэтому при меньших скоростях установления этого равновесия (например, для случая этилена или пропилена) в течение опыта имеет место лишь расширение МВР.

Выходы

1. Изучена полимеризация бутадиена в гомогенных условиях под влиянием катализитической системы TiI_2Cl_2 — ТИБА при постоянной концентрации мономера. Показано, что скорость полимеризации убывает в ходе процесса до стационарной величины.

2. Молекулярный вес полимеров возрастает во времени. Не наблюдается образования низкомолекулярного «мертвого» полимера, т. е. нет процессов истинного кинетического обрыва цепи.

3. Установлено, что число полимерных молекул в системе остается постоянным в ходе полимеризации, что указывает на отсутствие реакций переноса цепи.

4. Предложена кинетическая схема, описывающая изменение скорости полимеризации во времени на основании существования обратимого процесса дезактивации и реактивации активных центров. Схема позволяет правильно вычислять изменение \bar{M}_n во времени на основании кинетических данных.

5. Предложен метод расчета изменения индекса полидисперсности \bar{M}_w / \bar{M}_n и средневесового молекулярного веса полимера во времени на стационарном участке скорости полимеризации. Расчетные величины, полученные на основании кинетических констант, хорошо совпадают с экспериментальными, что является независимым подтверждением принятой кинетической схемы.

ПРИЛОЖЕНИЕ

При вычислении $\bar{P}_n(t_3)$ и $\bar{P}_w(t_2)$ из данных $\bar{P}_n(t_1)$, $\bar{P}_w(t_1)$ и $\Delta\bar{P}_n(t)$ и $\Delta\bar{P}_w(t)$ прежде всего следует учесть, что число растущих молекул постоянно и равно числу выросших отрезков, т. е.

$$\sum_i N_i = \sum_k N_k = 1$$

где N_i — мольная доля молекул коэффициента полимеризации i ; N_k — мольная доля отрезков коэффициентов полимеризации k ; далее

$$\bar{P}_n = \frac{\sum_i P_i N_i}{\sum_i N_i} \text{ и } \bar{P}_w = \frac{\sum_i i P_i N_i}{\sum_i N_i}, \quad \bar{P}_w \cdot \bar{P}_n = \sum_i P_i N_i^2$$

К молекуле данной длины i за время $\tau = t_2 - t_1$ с равной вероятностью может присоединиться отрезок любой длины k , образавшийся за время τ ; тогда для молекул с данным коэффициентом полимеризации i можно написать, что к времени t_2 происходит рост до коэффициента полимеризации

$$P_i + \frac{\sum_k \Delta P_k N_k}{\sum N_k},$$

т. е.

$$\bar{P}_n(t_2) = \sum_{ik} N_i N_k' [P_i + (\Delta P)_k] = \sum_k N_k' \Sigma N_i P_i + \sum_k N_k' (\Delta P)_k \cdot \Sigma N_i = \bar{P}_n(t_1) + (\Delta P)_n \tau$$

Аналогичным образом, для средневесового значения коэффициента полимеризации:

$$\begin{aligned} \bar{P}_w(t_2) \cdot \bar{P}_n(t_2) &= \sum_{ik} N_i N_k' [P_i^2 + 2P_i (\Delta P)_k + (\Delta P)_k^2] = \sum_k N_k' \cdot \sum_i N_i P_i^2 + \\ &+ 2 \sum_i N_i P_i \cdot \sum_k N_k' (\Delta P)_k + \sum_k N_k' \cdot (\Delta P)_k^2 \cdot \sum_i N_i = \bar{P}_w(t_1) \bar{P}_n(t_1) + \\ &+ 2 \bar{P}_n(t_1) \cdot (\Delta \bar{P})_n(\tau) + (\Delta \bar{P})_n(\tau) \cdot (\Delta \bar{P})_w(\tau) \end{aligned}$$

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

Поступила в редакцию
25 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Мужай, Л. С. Бреслер, В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Докл. АН СССР, 180, 920, 1968.
2. Е. П. Тепеницына, М. И. Фарберов, Научн. докл. Вышней школы, Химия и химич. технология, 1958, 765.
3. W. Margon i, A. Mazzesi, M. Araldi, M. de Maldé, Chim. Industria, 46, 245, 1964.
4. И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендел, Количественный анализ, Госхимиздат, 1943.
5. О. Н. Пирогов, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 7, 633, 1965.
6. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, М. И. Мусевицкий, Высокомолек. соед., 5, 1049, 1963.
7. H. Gilman, J. Houzein, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1515, 1944.
8. Л. С. Бреслер, Е. Н. Кропачева, И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов, Докл. АН СССР, 159, 365, 1964.
9. E. Kohn, H. J. Z. Schuurmans, J. V. Cavender, R. A. Mendelson, J. Polymer Sci., 58, 681, 1962.
10. F. Danusso, Chim. Industria, 44, 611, 1962.
11. S. Bywater, Fortschr. Hochpolym. Forsch., 4, 66, 1965.
12. W. Cooper, Rubb. Plast. Age, 44, 44, 1963.
13. Э. А. Мелвин-Хьюз, Физическая химия, кн. 2., Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 973.
14. H. Shieh, S. Shen, Y. Chin, Scientia sinica, 14, 485, 1965.
15. B. D. Coleman, T. G. Fox, J. Amer. Chem. Soc., 85, 1241, 1963.

INVESTIGATION OF HOMOGENEOUS BUTADIENE
POLYMERIZATION INITIATED BY $TiI_2Cl_2 \rightarrow Al(iso-C_4H_9)_3$

L. S. Bresler, V. A. Grechanovsky, A. Muzsay, I. Ya. Poddubnyi

S u m m a r y

Kinetics of homogeneous butadiene polymerization initiated by $TiI_2Cl_2 - Al(iso-C_4H_9)_3$ catalysts were studied at constant monomer concentration. A reaction mechanism involving fast initiation and living chains propagation with reversible deactivation of the active sites was developed. The active sites concentration and number average molecular weight during polymerization were calculated. The molecular weight distribution resulting from the assumed kinetic scheme was also considered. A method was developed to calculate number and weight average molecular weight of polymer at any moment after establishing of the deactivation-reactivation equilibrium. The experimental findings are consistent with the presumed reaction mechanism.