

УДК 541.64:678.762:542.952

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОНО-ДОНОРНЫХ ДОБАВОК
НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ БУТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ
 π -АЛЛИЛНИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*Э. В. Кристальныи, Н. В. Орехова, Е. В. Заболотская,
А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев*

В литературе появляются лишь первые работы, посвященные исследованию кинетики полимеризации бутадиена под действием никельхлораллильных или кротильных соединений в присутствии лигандов, обладающих электроно-акцепторными свойствами [1—3], и совсем мало сведений о влиянии электроно-донорных соединений [4] на скорость полимеризации бутадиена в присутствии этих катализитических систем.

Однако получение такого рода результатов может помочь выяснению вопроса о составе и активности комплексов, ответственных за определенную микроструктуру полимеров, образующихся под действием этих сложных катализитических систем.

Настоящая работа посвящена исследованию скорости полимеризации бутадиена под действием $(\text{NiC}_3\text{H}_5\text{Cl})_2 + \text{TiCl}_4$ в присутствии электроно-донорных добавок и выявлению микроструктуры образующихся полимеров.

Для выбранной катализитической системы известен состав комплекса [1] вызывающего полимеризацию, и установлено, что под действием этого комплекса образуется полибутадиен с 90%-ным содержанием 1,4-циклоизопентенов. В качестве добавок выбраны различной природы электроно-донорные соединения: диметилсульфид, диэтиловый эфир, анизол.

Исходные вещества. Бутадиен обезгаживали при 10^{-3} мм и с помощью натриевого зеркала и этиллития освобождали от следов влаги. Гептан очищали с помощью серной кислоты, щелочи, воды, осушки CaCl_2 , натрием и литийэтилем в вакууме.

π -Аллилникельхлорид был синтезирован по методике [5].
 TiCl_4 перегоняли над медной стружкой в вакууме. Донорные добавки сушили натрием или сплавом натрий — калий.

Полимеризацию бутадиена проводили в дилатометрах, заполнение которых осуществляли в цельнопаянных установках. Последовательность дозировки компонентов была всегда одинакова: в дилатометр, охлаждаемый жидким азотом, переконденсировали гептан, затем бутадиен, аллилникельхлорид, донорную добавку, TiCl_4 . Молекулярные веса определяли вискозиметрически в толуоле, ИК-спектры для определения микроструктуры снимали на спектрометре UR-10.

Результаты и их обсуждение

Все опыты были проведены при концентрации бутадиена 2 моль/л π -аллилникельхлорида 2 ммол/л и при мольном соотношении компонентов катализатора $\text{TiCl}_4/\text{C}_3\text{H}_5\text{NiCl}$, близком к 0,5 (выше этого соотношения скорость полимеризации перестает зависеть от концентрации TiCl_4 [1]).

Пределы концентраций донорных добавок были различны и определялись силой их воздействия на каталитический комплекс. Полимеризацию проводили в гептане при 30°. Типичные кривые зависимости выхода полимера от времени при трех примененных донорных добавках представлены на рис. 1.

Значения скоростей, которые вместе с остальными результатами и условиями эксперимента приведены в таблице, определяли по наклону начальных прямолинейных участков кривых по окончании имеющихся индукционных периодов. Как видно из таблицы и рис. 2, добавляемые донорные соединения с различной интенсивностью действуют на скорость полимеризации бутадиена.

Малые добавки диметилсульфида, начиная с 0,44 моль/моль $TiCl_4$, уже резко понижают скорость полимеризации, не изменяя микроструктуры полимера. При соотношении $(CH_3)_2S : TiCl_4$, близком к 1,2, скорость полимеризации при 30° становится ничтожно малой, а при соотношении 1,6 полимеризация полностью ингибируется (рис. 3). Интересно отметить, что при повышении температуры до 50° полимеризация, ингибиранная при 30°, вновь возобновляется, что свидетельствует о равновесном характере комплексов с диметилсульфидом. Содержание 1,4-транс-звеньев возрастает с увеличением концентрации $(CH_3)_2S$. На равновесный характер комплексов указывает и специально поставленный опыт 16 (таблица). Сначала введенный $TiCl_4$ составил соотношение $(CH_3)_2S/TiCl_4 = 2,2$, при котором полимеризация бутадиена не шла, а при добавлении $TiCl_4$, когда соотношение между диметилсульфидом и $TiCl_4$ понижалось до 0,85, полимеризация происходила. Специальным опытом 34 показано, что увеличение концентрации аллилникельхлорида в два раза при соотношении $(CH_3)_2S/TiCl_4 = 1,5$ не вызывает полимеризации (таблица).

С помощью электронных спектров нами было показано, что в выбранных условиях присутствие бутадиена и диметилсульфида не изменяет положения максимума полосы поглощения, соответствующей аллилникельхлориду ($\lambda_{\text{макс}} = 427 \text{ мк}$). После добавления четыреххлористого титана к смеси аллилникельхлорида, бутадиена и диметилсульфида в гептане и отфильтровывания осадка* максимум поглощения в области 427 мк исчезает.

На основании приведенных результатов можно заключить, что диметилсульфид не разлагает активный комплекс с выделением никелевой компоненты, а в результате реакции присоединения образует неактивные или

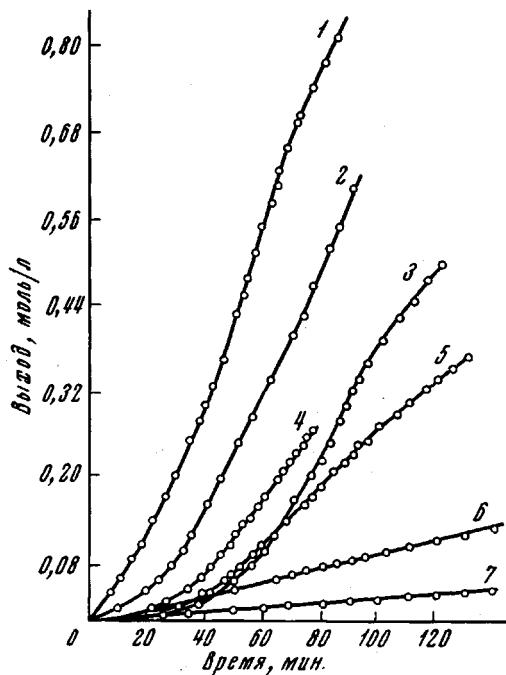


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации бутадиена в присутствии различных электронно-донорных добавок:

1 — азот; 2 — диэтиловый эфир; 3 — без добавки; 4—7 — диметилсульфид. Мольное соотношение добавка: $TiCl_4$: 1 — 1,35; 2 — 1,42; 3 — 0; 4 — 0,6; 5 — 0,76; 6 — 1,34; 7 — 1,93

* $[NiC_3H_5Cl] = 12,2$; $[(CH_3)_2S] = 10,7$; $[TiCl_4] = 7,1 \text{ ммоль/л}$; бутадиен — 1,8 моль/л.

малоактивные для полимеризации комплексы $[(\text{NiC}_3\text{H}_5\text{Cl})_2 \cdot \text{TiCl}_4] \cdot [\text{S}(\text{CH}_3)_2]_x$.

Диэтиловый эфир при мольном отношении $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} : \text{TiCl}_4 \approx 1$ не снижает скорости полимеризации и не изменяет микроструктуры полибутадиена. Падение скорости полимеризации наблюдается лишь при 30-кратном избытке эфира, а незначительное изменение микроструктуры полибутадиена происходит при концентрации эфира, равной 2,5 моль/л. В среде эфира (концентрация 8,7 моль/л) полимеризация не имеет места (таблица).

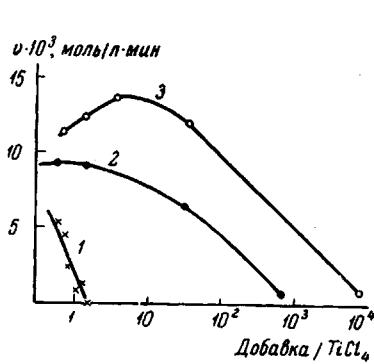


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от концентрации добавки: 1 — диметилсульфид, 2 — диэтиловый эфир, 3 — анизол

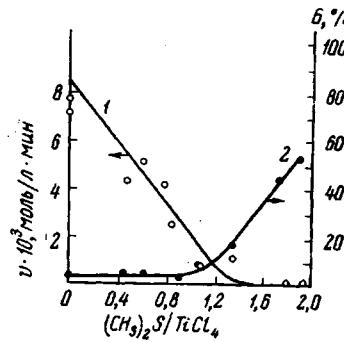


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации (1) и содержания 1,4-транс-звеньев (2) от концентрации $(\text{CH}_3)_2\text{S}$

В присутствии аниза, при малых его добавках и при 30-кратном избытке по отношению к TiCl_4 , скорость полимеризации не только не снижается, а сохраняет более высокое значение, чем в отсутствие аниза; содержание 1,4-транс-звеньев остается неизменным. В среде аниза (концентрация аниза 7,7 моль/л) полимеризация полностью не ингибируется, содержание транс-звеньев возрастает до 20% (таблица).

Из полученных результатов видно, что по отношению к изучаемой полимеризационной системе диметилсульфид является наиболее активным донорным соединением, менее эффективно действует диэтиловый эфир и совсем слабое ингибирующее действие на скорость полимеризации оказывает анизол (рис. 2).

Интересно отметить, что влияние диметилсульфида на данную катализическую систему сходно с влиянием воды. В работе [6] показано, что при отношении воды к TiCl_4 0,19—0,62 и 30° наблюдается падение скорости полимеризации бутадиена без изменения микроструктуры полимера (90% транс-звеньев). При отношении $\text{H}_2\text{O} : \text{TiCl}_4 = 1,53$ полимеризация не происходит.

Из общих соображений и из опытов 16 и 34 (таблица) следует, что свободный TiCl_4 обладает более высокими электроно-акцепторными свойствами, чем свободный бис-*п*-аллилницильхлорид; избыток первого способен взаимодействовать с диметилсульфидом, разрушая неактивный комплекс и возобновляя процесс полимеризации, а избыток никелевой компоненты не вызывает аналогичного эффекта. Однако учитывая, что электроно-акцепторные свойства никеля в комплексе с TiCl_4 значительно повышаются по сравнению со свободным $(\text{NiC}_3\text{H}_5\text{Cl})_2$ и что титан в комплексе $(\text{NiC}_3\text{H}_5\text{Cl})_2 \cdot \text{TiCl}_4$, по-видимому, координационно насыщен, можно полагать, что электроно-донорные добавки присоединяются к никелевой компоненте комплекса.

Полученные данные дают основания считать, что электроно-донорные

**Влияние электроно-донорных добавок на полимеризацию бутадиена
с катализитической системой $(\text{NiC}_3\text{H}_5\text{Cl})_2 \cdot \text{TiCl}_4$**

Опыт, №	Бута- диен, моль/л	$\text{C}_3\text{H}_5\text{NiCl}$, ммоль/л	TiCl_4 , ммоль/л	Добав- ка, ммоль/л	Ti : Ni	Добавка : TiCl_4	$v \cdot 10^3$, ммоль/ л·мин	[η] **	Микроструктура		
									1,4- цис-	1,4- транс-	1,2-
Диметилсульфид											
9	1,96	1,93	0,98	0	0,51	0	8,26	0,96	95,2	3,2	1,6
13	2,15	2,12	1,05	0	0,50	0	7,15	—	—	—	—
1	2,00	2,28	1,31	0,58	0,57	0,44	4,10	—	92,8	5,7	1,5
2	2,02	1,92	1,51	0,91	0,79	0,60	5,26	—	94,0	4,5	1,5
10	2,03	1,86	0,97	0,74	0,52	0,76	4,50	0,48	95,0	3,5	1,5
19	1,73	1,96	1,00	1,13	0,51	1,13	0,88	—	89,1	9,4	1,5
4	2,00	1,76	1,09	1,46	0,62	1,34	1,27	—	80,8	17,9	1,3
11	1,94	1,90	0,95	1,69	0,50	1,77	0,49 ***	—	54,3	44,0	1,7
3	1,80	1,84	1,20	2,32	0,65	1,93	0,41 ***	—	44,6	54,0	1,4
16 _a	1,63	1,54	0,80	1,76	0,52	2,20	0	—	—	—	—
16 _b	1,63	1,54	2,06	1,76	1,31	0,85	2,45	—	90,2	8,4	1,4
34 _a	2,40	1,86	1,18	1,80	0,63	1,52	0	—	—	—	—
34 _b	1,97	4,20	0,98	1,48	0,23	1,52	0	—	—	—	—
Диэтиловый эфир											
17	2,05	2,09	1,00	0,57	0,48	0,57	9,25	—	95,9	3,1	1,0
18	2,06	2,07	1,00	1,42	0,48	1,42	9,10	—	95,7	3,1	1,2
32	1,92	1,52	0,94	29,0	0,62	31,0	6,40	—	95,7	3,3	1,0
33	2,12	1,67	1,03	680	0,62	0,66·10 ³	0,75	—	94,7	3,6	1,7
37	2,00	2,00	1,00	2500	0,50	2,5·10 ³	0,06	—	87,4	11,0	1,6
28	1,40	1,52	0,96	8300	0,63	8,7·10 ³	0	—	—	—	—
Анисол											
15	2,05	2,00	0,99	0,69	0,50	0,70	11,3	—	93,6	4,4	2,0
5	1,99	2,08	0,99	1,34	0,48	1,35	12,3	—	96,2	2,6	1,2
6	2,14	2,05	1,01	3,79	0,49	3,75	13,7	0,57	97,4	2,1	0,5
8	1,94	1,93	0,96	33,0	0,50	34,4	12,0	0,77	92,7	6,2	1,1
31	2,03	1,95	0,94	7,25·10 ³	0,48	7,7·10 ³	0,87	—	77,8	20,2	2,0

* Скорости v приведены к концентрации бутадиена 2 моль/л и концентрации $\text{NiC}_3\text{H}_5\text{Cl}$ 2 моль/л, исходя из первого порядка по мономеру и катализатору [6].

** Растворимость полимеров в толуоле ~ 90%.

*** Скорость полимеризации при 50°.

добавки, вступая в конкуренцию с бутадиеном, могут изменять стерео-регулирующую способность катализитической системы и понижать ее активность вплоть до полной дезактивации.

Выводы

1. Изучено влияние электроно-донорных соединений: диметилсульфида, диэтилового эфира и анизола на полимеризацию бутадиена в присутствии катализитической системы $(\text{NiC}_3\text{H}_5\text{Cl})_2 \cdot \text{TiCl}_4$.

2. Установлено, что изученные добавки по активности их действия на полимеризацию бутадиена располагаются в ряд: диметилсульфид > диэтиловый эфир > анизол.

3. Показано, что комплексы катализитической системы с диметилсульфидом и диэтиловым эфиром носят равновесный характер.

4. Высказано предположение, что действие электроно-донорных добавок вызвано их взаимодействием с никелевой компонентой комплекса.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
21 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., Б10, 3, 1968.
- Э. В. Кристальный, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., Б10, 318, 1968.
- Т. К. Выдрина, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 183, 591, 1968.

4. Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина, Е. В. Сахарова, В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., Б9, 784, 1967.
 5. В. А. Вашкевич, А. М. Лазуткин, Б. И. Мицнер. Ж. общ. химии, З7, 1926, 1967.
 6. Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 185, 6, 1969.
-

EFFECT OF ELECTRONODONOR COMPOUNDS ON BUTADIENE
POLYMERIZATION IN PRESENCE OF NICKEL π -ALLYL CATALYSTS

*E. V. Kristal'nyt, N. V. Orekhova, E. V. Zabolotskaya,
A. R. Gantmakher, S. S. Medvedev*

Summary

Polymerization of butadiene by catalytic system $(\text{NiC}_3\text{H}_5\text{Cl})_2 + \text{TiCl}_4$ has been studied in presence of dimethylsulphide, diethyl ether, anizole. Interaction of electronodonor additives with nickel component of the catalytic complex has been proposed.
