

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ $\pi$ -МЕТАЛЛИЛ- И $\pi$ -КРОТИЛНИКЕЛЬГАЛОГЕНИДОВ

А. М. Лазуткин, А. И. Каданцева, В. А. Вамкевич,  
С. С. Медведев

Ранее было показано, что скорость полимеризации бутадиена в присутствии  $\pi$ -аллилникельгалогенидов пропорциональна концентрации мономера и имеет порядок по катализатору, близкий к 0,5 [1].

Данная работа посвящена изучению влияния  $\pi$ -аллильного лиганда в комплексах никеля  $\pi$ -аллильного типа на процесс полимеризации бутадиена в присутствии этих комплексов как катализаторов. С этой целью исследовали полимеризацию бутадиена в присутствии  $\pi$ -кротил- и  $\pi$ -металлилникельгалогенидов в бензоле. Все операции по очистке и дозировке

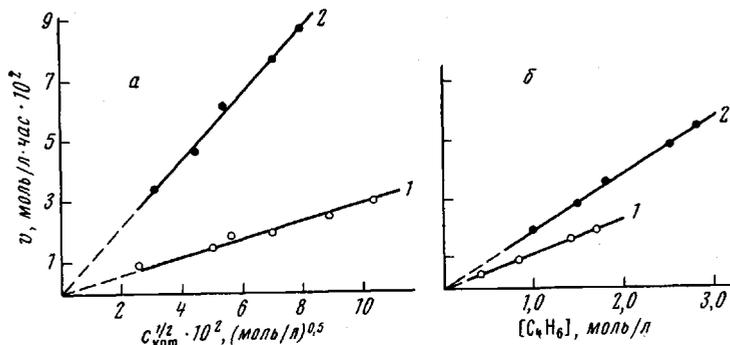


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от концентрации катализатора (а) и бутадиена (б): 1 —  $\pi$ -металлилникельйодид; 2 —  $\pi$ -кротилникельйодид; а —  $[C]_{\text{кат}}$ : 1 — 2, 2 — 3 ммоль/л; 50°; б —  $[C_4H_6]$ : 1 — 0,7; 2 — 2,7 моль/л; температура полимеризации: 1 — 47,1; 2 — 50,2°

веществ, участвующих в процессе, осуществляли по методике, описанной в [1].  $\pi$ -Кротил- и  $\pi$ -металлилникельгалогениды были получены взаимодействием бис- $\pi$ -металлил и бис- $\pi$ -кротилникеля с соответствующими кротил- и металлилгалогенидами [2]. Для определения скорости полимеризации использовали dilatометрический метод. В табл. 1 приведены условия полимеризации.

Таблица 1

## Условия полимеризации бутадиена

Катализатор	$[C_4H_6]$ , моль/л	Концентрация катализатора, моль/л · 10 <sup>3</sup>	Температура полимеризации, °С
$\pi$ -Кротилникельйодид	1—3,9	1—8,3	30—60
$\pi$ -Кротилникельбромид	1—2,8	2—12,4	40—60
$\pi$ -Кротилникельхлорид	1,8	8,8	49
$\pi$ -Металлилникельйодид	0,3—2,8	0,6—10,7	31—66
$\pi$ -Металлилникельхлорид	2,7	10,6	39—74

По начальным скоростям полимеризации был рассчитан порядок реакции по катализатору; для иодистых и бромистого комплексов он близок к 0,5 (рис. 1, а). Для тех же катализаторов было установлено, что начальная скорость полимеризации пропорциональна начальной концентрации

бутадиена (рис. 1, б). Эти результаты хорошо согласуются с ранее полученными данными для процесса полимеризации бутадиена в присутствии  $\pi$ -аллилникельгалогенидов. Для всех изученных комплексов скорость полимеризации может быть выражена следующим образом:

$$v_0 = Kc_0^{\frac{1}{2}}c_{0M}, \quad (4)$$

где  $c_{0K}$  — начальная концентрация катализатора,  $c_{0M}$  — начальная концентрация мономера,  $K$  — суммарная константа скорости полимеризации.

Т а б л и ц а 2

Кинетические характеристики процесса полимеризации бутадиена при 65° в присутствии различных катализаторов

Катализатор	$K$ , моль <sup>1/2</sup> л <sup>1/2</sup> час <sup>-1</sup>	$E$ , ккал/моль	Предэкспонент $B \cdot 10^{10}$
$\pi$ -Аллилникельйодид	1,62	15,3	1,150
$\pi$ -Кротилникельйодид	1,17	15,2	0,710
$\pi$ -Металлилникельйодид	1,32	15,0	0,590
$\pi$ -Аллилникельбромид	0,13	15,2	0,078
$\pi$ -Кротилникельбромид	0,12	15,3	0,085

По уравнению (1) были рассчитаны суммарные константы скоростей полимеризации бутадиена под влиянием  $\pi$ -кротил- и  $\pi$ -металлилникельйодидов и  $\pi$ -кротилникельбромида в интервале температур 30 — 66°. Были определены величины суммарной энергии активации (рис. 2) и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса. Эти данные приведены в табл. 2, где для сравнения помещены соответствующие величины, характеризующие процесс полимеризации бутадиена в присутствии  $\pi$ -аллилникельгалогенидов. Как следует из табл. 2, характер  $\pi$ -аллильного лиганда не оказывает влияния на суммарную энергию активации процесса. Величины предэкспоненциальных множителей для комплексов, содержащих один и тот же галогид, несколько различаются между собой, но эти различия лежат в пределах ошибок измерения. Таким образом, можно сделать вывод о том,

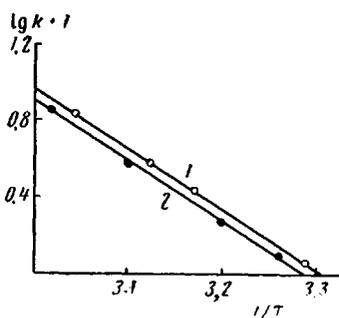


Рис. 2. Зависимость  $\lg k$  от  $1/T$ :  
1 —  $\pi$ -металлилникельйодид, 2 —  
 $\pi$ -кротилникельйодид;  $E = 15,0$   
ккал/моль

что изменение аллильного лиганда в  $\pi$ -аллилникельгалогенидах на  $\pi$ -металлильный и  $\pi$ -кротильный не оказывает существенного влияния на протекание процесса полимеризации бутадиена под влиянием этих комплексов.

Структура полимеров, полученных в присутствии  $\pi$ -кротил- и  $\pi$ -металлилникельгалогенидов, не отличалась от структуры полимеров, полученных в присутствии  $\pi$ -аллилникельгалогенидов [1]. В случае бромистых и йодистых комплексов полимеры содержали более 96% 1,4-транс-звеньев; в случае хлористых комплексов наряду с 1,4-транс-значительным было содержание 1,4-цис-звеньев, достигающее в отдельных случаях до 40%.

## Выводы

1. Проведено исследование процесса полимеризации бутадиена в присутствии л-критил- и л-металлилникельгалогенидов. Установлено, что скорость полимеризации описывается уравнением

$$v_0 = Kc_{0_k}^{1/2}c_{0_m}$$

2. Показано, что природа л-аллильного лиганда не оказывает существенного влияния на кинетические закономерности процесса полимеризации.

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

Поступила в редакцию  
28 VII 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Лазуткин, В. А. Вашкевич, С. С. Медведев, В. Н. Васильева, Докл. АН СССР, 175, 859, 1967.
  2. В. А. Вашкевич, А. М. Лазуткин, Б. И. Мицнер, Ж. общ. химии, 37, 8, 1967.
-