

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIII

1971

№ 6

УДК 541.64.542.952/954.547.315:546.73

КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
БУТАДИЕНА-1,3 В ПРИСУТСТВИИ КОБАЛЬТОВЫХ  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

[*С. С. Медведев*], *Л. А. Волков*, *В. С. Бырихин*,  
*Г. В. Тимофеева*

Название «кобальтовые катализаторы» укрепилось за большим классом катализических систем, состоящих из различных соединений кобальта и алюминия и применяемых для получения 1,4-цис-полибутадиена. В качестве соединений кобальта в этих системах используются самые разнообразные соли кобальта, а также растворимые в углеводородах комплексы солей кобальта с аминами, гетероциклическими соединениями (пиридин), фосфатами, спиртами и т. д. [1—4].

Вторым компонентом может служить любое соединение алюминия общей формулы  $AlR_nX_{3-n}$ , где R — алкил, X — галоген,  $n = 0—3$ .

В данной работе рассмотрены некоторые вопросы, связанные с природой активных центров полимеризации, образующихся в присутствии катализитической системы, содержащей алюминийорганическое соединение  $CoCl_2 \cdot (C_5H_5N)_2$  —  $Al(изо-C_4H_9)_2Cl$  и безалкильной катализитической системы  $CoCl_2 \cdot AlCl_3$ .

Методика эксперимента

Все операции по дозировке исходных продуктов и опыты по полимеризации проводили в условиях вакуума  $10^{-4} — 10^{-5}$  мм в цельнопаянной стеклянной аппаратуре, которую тщательно высушивали в вакууме при прогреве.

Бензол, применяющийся в качестве растворителя, подвергали перегонке, предварительно сушили с помощью натриевой проволоки и затем кипятили со сплавом калий-натрия. Окончательную осушку бензола проводили с помощью этиллития.

Бутадиен-ректификат (99,5%) очищали от непредельных соединений через тетрабромбутан. Выделяющийся при разложении тетрабромбутана бутадиен подвергали вначале обычной осушке ( $CaCl_2$ ,  $KOH$ , молекулярные сита), после чего его выдерживали над натриевой проволокой и затем многократно над порошком этиллития.

Комплекс  $CoCl_2 \cdot (C_5H_5N)_2$  получали в кристаллическом виде при взаимодействии хлористого кобальта и пиридина в условиях вакуума. Кристаллы растворяли в бензоле и раствор отфильтровывали. Содержание  $CoCl_2$  в растворе определяли колориметрически. Хлористый кобальт получали возгонкой в токе аргона предварительно обезвоженного прокаливанием гексагидрата  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ .

Пиридин после перегонки сушили металлическим натрием.

Раствор катализитического комплекса  $CoCl_2 \cdot AlCl_3$  готовили как сплавлением  $CoCl_2$  и  $AlCl_3$  с последующим растворением полученного продукта в бензоле, так и кипячением смеси этих солей в бензоле в атмосфере аргона.

Безводный хлористый алюминий для удаления легколетучих примесей прогревали при  $150^\circ$  в течение 1 часа в токе аргона, после чего возгоняли в вакууме при  $200^\circ$ .

Воду вводили в систему в виде влажного бензола, который получали растворением определенных количеств воды в соответствующем объеме сухого бензола.

Растворы компонентов катализитической системы дозировали по тонкостенным шприцам.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом. Полимеризацию проводили при температуре  $21 \pm 0,1^\circ$ . Концентрация мономера во всех опытах составляла 1,56 моль/л.

Молекулярные веса полимеров определяли вискозиметрически и рассчитывали по формуле:  $[n] = 3,37 \cdot 10^{-4} M^{0,715}$  [5].

Микроструктуру полимера исследовали с помощью метода ИК-спектроскопии на приборе Perkin — Elmer. Расчет проводили по полосам поглощения 740 (звенья 1,4-*транс*), 912 (звенья 1,2) и 967  $\text{cm}^{-1}$  (1,4-*транс*) [6].

### Результаты и их обсуждение

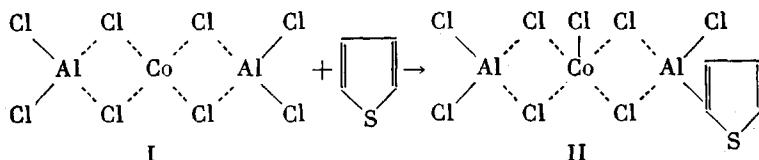
Отличительной особенностью данных катализитических систем является то, что они вызывают образование высокомолекулярного 1,4-*цис*-полибутадиена только в присутствии соответствующих добавок. В отсутствие активирующих добавок на катализитической системе  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{Al}$  (изо- $\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  образуются полимеры с небольшим ( $\sim 6000$ ) молекулярным весом, микроструктура которых соответствует содержанию 1,4-*цис* — 73,8, 1,4-*транс*-4,8 и 1,2-звеньев — 21,4% [7].

В то же время введение в полимеризационную систему небольших количеств веществ электроноакцепторного характера типа  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AlRCl}_2$  [8], третичных спиртов, гидроперекисей и т. д. [2], а также воды [2, 8] приводит к образованию высокомолекулярного полибутадиена с преимущественным содержанием 1,4-*цис*-звеньев.

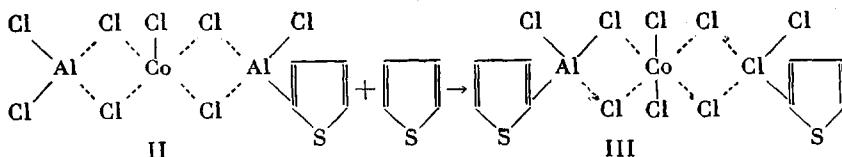
Аналогичные явления имеют место и при использовании бензольных растворов  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$ . Было показано, что в отсутствие добавок происходит образование нестереорегулярного полимера, микроструктура которого состоит в основном из 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-звеньев [9]. Активирующей добавкой для этой катализитической системы может служить тиофен, т. е. вещество электронодонорного характера.

Подобные различия в микроструктуре полимеров, полученных в системах, не содержащих активирующих добавок, и в системах с добавками, указывают на различную природу активных центров полимеризации, образующихся в этих условиях.

Скоттом, О'Рейли и др. [10, 11] был установлен состав и структура безалкильного кобальтового катализатора и показано, что активация катализитической системы  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$  тиофеном связана с модификацией первоначального комплекса  $\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2$  вследствие присоединения тиофена к алюминию



При формировании катализатора в отсутствие бутадиена происходит частичное или полное (в зависимости от отношения тиофен / кобальт) превращение катализитического центра II в комплекс III, где у атома кобальта нет свободных координационных мест и который неактивен в полимеризации



Нами было показано [12], что активацию комплекса  $\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2$  удобнее всего осуществлять не с помощью добавок тиофена, а путем введения

в полимеризационную систему небольших количеств растворимого в бензole аддукта  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{тиофе}н$  ( $\text{AlCl}_3 \cdot \text{T}$ ).

По аналогии с комплексом  $\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2$  можно предположить, что для системы  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  в отсутствие активирующих добавок возможно образование комплекса  $\text{CoCl}_2(\text{AlR}_2\text{Cl})_2$ . Ранее было пока-

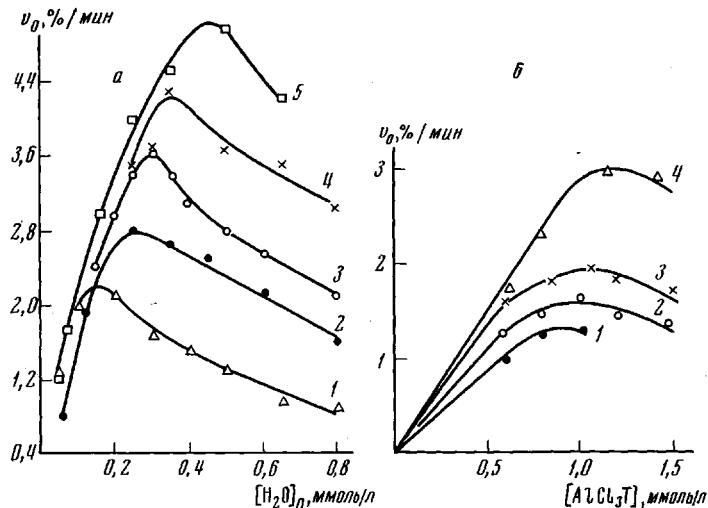


Рис. 1. Зависимость начальных скоростей полимеризации от исходной концентрации воды (a) и аддукта  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{тиофе}н$  (б)

Концентрации кобальтового компонента  $[\text{Co}]_0$ , ммоль/л: а: 1 — 0,010; 2 — 0,012; 3 — 0,014; 4 — 0,017; 5 — 0,020; [Al]/[Co]<sub>0</sub> = 400; б: 1 — 0,0125; 2 — 0,015; 3 — 0,020; 4 — 0,028;  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]_0$  = 1,56 ммоль/л

зано [13], что активирующее действие воды сводится к взаимодействию с алюминийорганическим компонентом и образованию комплекса  $\text{AlR}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  состава 1 : 1, который участвует в формировании активных центров полимеризации. Предполагается, что этим центрам соответствует несимметричный комплекс состава  $(\text{AlR}_2\text{Cl})\text{CoCl}_2(\text{AlR}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O})$  [13].

Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации воды в этом случае носит экстремальный характер (рис. 1, а), причем максимумы скоростей полимеризации закономерно сдвигаются при увеличении концентрации катализатора в сторону больших концентраций воды. Необходимо отметить, что молекулярные веса полимеров возрастают при увеличении концентрации воды даже тогда, когда скорость полимеризации падает [14].

Аналогичные зависимости были получены и при полимеризации бутадиена на катализитической системе  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3 + \text{AlCl}_3 \cdot \text{T}$  (рис. 1, б). Существование подобной антибатности влияния концентрации добавок на скорость и молекулярные веса полимеров не позволяет связывать их влияние на скорость полимеризации с изменением длины реакционных полимеризационных цепей.

Кроме того, микроструктура полимеров, полученных при различных концентрациях указанных добавок, мало отличается между собой, что свидетельствует, по-видимому, об одинаковой природе активных центров полимеризации, возникающих в присутствии различных количеств воды или  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{T}$ .

Поэтому все изменения в начальных скоростях полимеризации при введении добавок можно рассматривать лишь как результат изменения концентрации активных центров. В таком случае падение скорости полимеризации после достижения максимальной скорости связано с протеканием процессов, приводящих к уменьшению числа активных центров.

Очевидно, уменьшение концентрации активных центров при увеличении концентрации добавок происходит в результате образования неактивного симметричного комплекса хлористого кобальта с двумя молекулами аквакомплекса или же с двумя молекулами  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{T}$  (формула III).

В пользу этого предположения в случае добавок воды свидетельствуют опыты по полимеризации, в которых применялся следующий порядок введения компонентов катализатора. Вначале в полимеризационной системе смешивали воду и  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ , взятые в соотношении 1 : 1 (концентрация 0,75 моль/л), и затем вводили  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$  ( $[\text{Co}]_0 = 0,017$  моль/л). В этих условиях полимеризация не протекала. Лишь после добавления  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  наблюдался процесс полимеризации (рис. 2). Это явление связано с тем, что в отсутствие избытка  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  в системе образуется неактивный симметричный комплекс  $(\text{AlR}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O})\text{CoCl}_2(\text{AlR}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O})$ , который при добавлении  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  превращается в активный центр полимера аквакомплекса на молекулу  $\text{AlR}_2\text{Cl}$ . Иной характер, так как увеличение концентрации сопровождается увеличением скорости

Таким образом, полученные данные приводят к выводу о существовании трех типов комплексов, образующихся из компонентов каталитической системы и соответствующих добавок. Эти комплексы обладают различной каталитической активностью, что и определяет суммарную кинетику процесса полимеризации.

В общем случае после завершения быстро протекающих реакций образования катализитических комплексов и актов инициирования в системе присутствуют все три типа комплексов, которые находятся в состоянии равновесия с алюминиевыми компонентами катализатора. В случае системы  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{AlR}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  схема образования катализитических комплексов может быть представлена следующим образом:

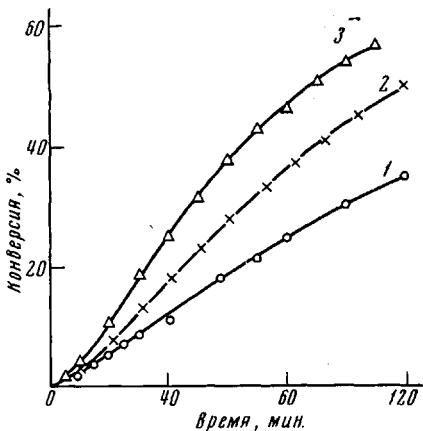
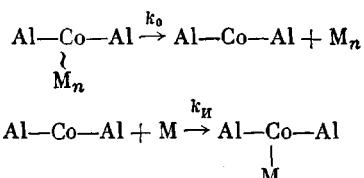
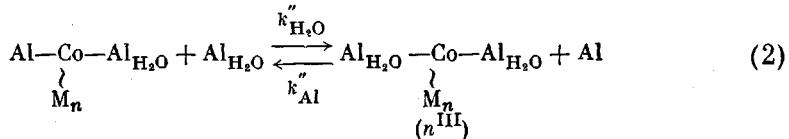
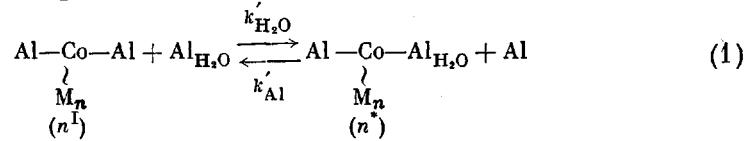


Рис. 2. Зависимость выхода полимера от времени. Цифры у кривых соответствуют концентрации  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ , моль/л



Где Al — соответствует  $\text{AlR}_2\text{Cl}$ ;  $\text{Al}_{\text{H}_2\text{O}}$  — аквакомплексу;  $n^*$  — активному

центру полимеризации;  $n^I$  — центрам, вызывающим образование полибутадиена нерегулярного строения;  $n^{III}$  — неактивному симметричному комплексу;  $k'_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $k''_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $k_{\text{Al}}'$ ,  $k_{\text{Al}}''$  — константы скоростей реакций замещения,  $k_0$  — константа скорости обрыва полимерной цепи,  $k_i$  — константа скорости реакции инициирования.

Поскольку в присутствии комплекса  $n^I$  образуются низкомолекулярные продукты, то можно полагать, что реакцией ограничения роста полимерной цепи является реакция спонтанного отрыва цепи от комплекса  $n^I$ .

Из уравнения материального баланса для  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$  (принимается, что весь  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$  находится в системе в форме трех комплексов) следует:

$$[\text{Co}]_0 = [n^I] + [n^*] + [n^{III}] \quad (3)$$

Используя это уравнение и равновесия (1), (2), можно выразить концентрацию активных центров через концентрации компонентов катализатора \*.

Из равновесия (1) имеем

$$[n^I] = \frac{k'_{\text{Al}} [n^*] [\text{Al}]}{k''_{\text{H}_2\text{O}} [\text{Al}_{\text{H}_2\text{O}}]}$$

Из равновесия (2)

$$\begin{aligned} [n^{III}] &= \frac{k''_{\text{H}_2\text{O}} [n^*] [\text{Al}_{\text{H}_2\text{O}}]}{k'_{\text{Al}} [\text{Al}]} \\ [\text{Co}]_0 &= \frac{k'_{\text{Al}} [n^*] [\text{Al}]}{k''_{\text{H}_2\text{O}} [\text{Al}_{\text{H}_2\text{O}}]} + [n^*] + \frac{k''_{\text{H}_2\text{O}} [n^*] [\text{Al}_{\text{H}_2\text{O}}]}{k'_{\text{Al}} [\text{Al}]} \end{aligned}$$

Для концентрации активных центров получается выражение

$$[n^*] = \frac{[\text{Co}]_0}{1 + \frac{k'_{\text{Al}} [\text{Al}]}{k''_{\text{H}_2\text{O}} [\text{Al}_{\text{H}_2\text{O}}]} + \frac{k''_{\text{H}_2\text{O}} [\text{Al}_{\text{H}_2\text{O}}]}{k'_{\text{Al}} [\text{Al}]}} \quad (4)$$

Суммарная скорость полимеризации при отсутствии индукционных периодов равна скорости роста на активных центрах ( $n^*$ ). Скоростью роста на центрах ( $n^I$ ) пренебрегаем, так как она во много раз меньше скорости роста на центрах ( $n^*$ ) [7]

$$v_0 = k_p [n^*] [\text{M}]_0, \quad (5)$$

где  $v_0$  — начальная скорость полимеризации,  $k_p$  — константа скорости роста цепей на активных центрах  $n^*$ ,  $[n^*]$  — концентрация активных центров,  $[\text{M}]_0$  — начальная концентрация мономера.

Подставляя в уравнение (5) выражение для концентрации активных центров (4), получаем:

$$v_0 = \frac{k_p [\text{Co}]_0 [\text{M}]_0}{1 + \frac{k'_{\text{Al}} [\text{Al}]}{k''_{\text{H}_2\text{O}} [\text{Al}_{\text{H}_2\text{O}}]} + \frac{k''_{\text{H}_2\text{O}} [\text{Al}_{\text{H}_2\text{O}}]}{k'_{\text{Al}} [\text{Al}]}} \quad (6)$$

Заменяем равновесные концентрации  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  и воды начальными

$$[\text{Al}]_0 = [\text{Al}] + [\text{Al}_{\text{H}_2\text{O}}] + [n^*]$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_0 = [n^*] + [\text{Al}_{\text{H}_2\text{O}}] + 2[n^{III}]$$

Поскольку  $[n^*] + 2[n^{III}] \ll [\text{Al}_{\text{H}_2\text{O}}]$ , принимаем

$$[\text{Al}_{\text{H}_2\text{O}}] = [\text{H}_2\text{O}]_0; \quad \text{при } [\text{H}_2\text{O}]_0 \ll [\text{Al}]_0$$

имеем  $[\text{Al}] = [\text{Al}]_0$ .

\* Предполагается, что константы равновесия много больше константы  $k_0$ .

Подставляем полученные выражения в уравнение для начальной скорости (6)

$$v_0 = \frac{k_p [Co]_0 [M]_0}{1 + \frac{k'_Al [Al]_0}{k'_{H_2O} [H_2O]_0} + \frac{k''_{H_2O} [H_2O]_0}{k''_{Al} [Al]_0}} \quad (7)$$

Это уравнение описывает зависимость начальной скорости полимеризации от концентраций компонентов катализатора.

Как будет показано ниже, сумма  $\frac{k'_Al [Al]_0}{k'_{H_2O} [H_2O]_0} + \frac{k''_{H_2O} [H_2O]_0}{k''_{Al} [Al]_0}$  значительно больше единицы.

Если пренебречь единицей, то получаем:

$$v_0 = \frac{\frac{k_p [Co]_0 [M]_0}{k'_Al [Al]_0 + \frac{k''_{H_2O} [H_2O]_0}{k'_{H_2O} [H_2O]_0}}}{\frac{k''_{H_2O} [H_2O]_0}{k''_{Al} [Al]_0}} \quad (8)$$

Приведем уравнение (8) к виду, удобному для сравнения с экспериментальными данными. Обозначим  $v' = v_0 / [M]_0$ , тогда

$$\frac{1}{v'} = \frac{k'_Al [Al]_0}{k_p k'_{H_2O} [H_2O]_0 [Co]_0} + \frac{k''_{H_2O} [H_2O]_0}{k_p k''_{Al} [Al]_0 [Co]_0} \quad (9)$$

Умножим обе части уравнения (9) на  $[H_2O]_0$ .

$$\frac{[H_2O]_0}{v'} = \frac{k'_Al [Al]_0}{k_p k'_{H_2O} [Co]_0} + \frac{k''_{H_2O} [H_2O]_0^2}{k_p k''_{Al} [Al]_0 [Co]_0} \quad (10)$$

При постоянных начальных концентрациях кобальтового и алюминиевого компонентов уравнение (10) принимает вид

$$\frac{[H_2O]_0}{v'} = a + b [H_2O]_0^2, \quad (11)$$

$$\text{где } a = \frac{k'_Al [Al]_0}{k_p k'_{H_2O} [Co]_0}; \quad b = \frac{k''_{H_2O}}{k_p k''_{Al} [Co]_0 [Al]_0}$$

Экспериментальные данные зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации воды при различных концентрациях катализатора (рис. 4, a) представлены в координатах  $[H_2O]_0 / v'$  от  $[H_2O]_0^2$ . Эти результаты описываются линейным уравнением (11) с углом наклона  $b$  (рис. 3). Величина  $a$  не зависит от изменения концентраций компонентов катализатора, поскольку по условиям опыта  $[Al]_0 / [Co]_0 = \text{const}$ . В координатах  $[H_2O]_0 / v' = [H_2O]_0^2 / [Co]_0 [Al]_0$  получается прямая линия, которая описывается уравнением (12) (рис. 4).

$$\frac{[H_2O]_0}{v'} = a + b' \frac{[H_2O]_0^2}{[Co]_0 [Al]_0}, \quad (12)$$

$$\text{где } b' = k''_{H_2O} / k_p k''_{Al}.$$

Таким образом, представления о трех типах комплексов, находящихся в равновесии с компонентами катализитической системы и определяющих кинетику полимеризации, находятся в согласии с экспериментальными данными.

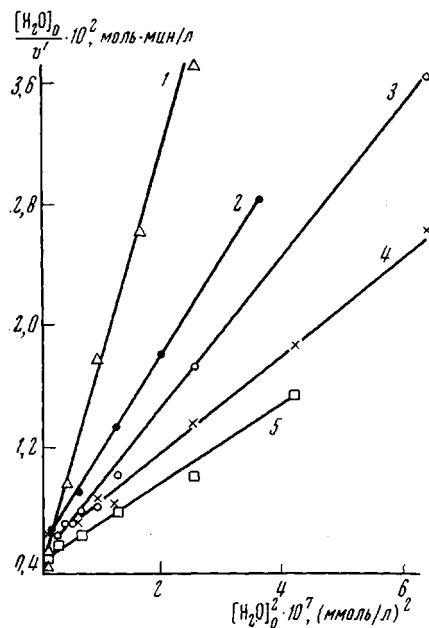


Рис. 3. Зависимость  $\frac{[H_2O]_0}{v'} \cdot 10^2$ , моль·мин/л от  $[H_2O]_0^2$  (условия и обозначения см. рис. 1, а)

Область максимальных скоростей полимеризации соответствует наибольшей концентрации активных центров, которая реализуется

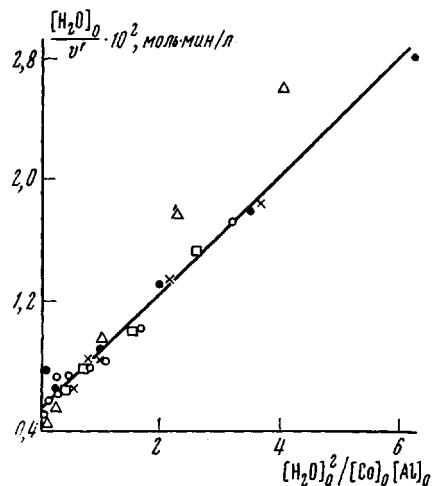


Рис. 4. Зависимость  $\frac{[H_2O]_0}{v'} \cdot 10^2$  от  $\frac{[H_2O]_0}{[Co]_0 [Al]_0}$

при определенном соотношении между компонентами катализитической системы.

Найдем условия протекания процесса с максимальной скоростью.  
Обозначим

$$k_1 = \frac{k'_\text{Al}}{k''_\text{H}_2\text{O}} \quad \text{и} \quad k_2 = \frac{k''_\text{H}_2\text{O}}{k'_\text{Al}}$$

$$v_0 = \frac{k_p [Co]_0 [M]_0}{1 + k_1 \frac{[Al]_0}{[H_2O]_0} + k_2 \frac{[H_2O]_0}{[Al]_0}} \quad (13)$$

Приравнивая нулю первую производную начальной скорости по концентрации воды, получаем

$$[H_2O]_{\max} = (k_1 / k_2)^{1/2} [Al]_0 \quad (14)$$

Таким образом, соотношение между концентрацией воды и алюминий-органическим компонентом определяет условие протекания процесса полимеризации с максимальной скоростью.

Смещение положения максимума скорости полимеризации относительной концентрации воды при увеличении концентрации катализатора обусловлено увеличением исходной концентрации алюминиевого компонента.

Из экспериментальных данных отношение  $[H_2O]_{\max} / [Al]_0 = \text{const}$  и в среднем равно 0,053. Учитывая соотношение (14), величина  $k_2 / k_1$  составляет 350.

Падение скорости процесса после достижения максимальной скорости, как это следует из рассмотренной схемы равновесных реакций, обусловлено образованием неактивного симметричного комплекса  $\text{Al}_{H_2O} - \text{Co} - \text{Al}_{H_2O}$ .

Концентрация алюминиевого компонента оказывает непосредственное влияние на концентрацию этого комплекса в соответствии с равновесием (11), поэтому разница в скоростях при одной концентрации воды в обла-

Mn

сти  $[H_2O]_0 > [H_2O]_{\max}$  для различных серий опытов (рис. 1, а) определяется не только повышением концентрации  $CoCl_2 \cdot (C_5H_5N)_2$ , но и соответствующим возрастанием концентрации диизобутилалюминийхлорида. Определение порядка реакции по кобальтовому компоненту в этой области дало величину 1,55, которая соответствует суммарному порядку по  $CoCl_2 \cdot (C_5H_5N)_2$  и  $Al(изо-C_4H_9)_2Cl$ , так как отношение  $[Al]_0 / [Co]_0 = const$ .

Зная соотношение между константами  $k_1$  и  $k_2$ , можно, используя отношение скоростей реакции при соответствующих концентрациях  $AlR_2Cl$  и воды, найти значения констант  $k_1$  и  $k_2$ . Таким образом были определены средние значения констант, которые оказались равными:  $k_1 = 0,19$  и  $k_2 = 66,5$ .

Из условий максимума известно, что  $[Al]_0 / [H_2O]_0 = 18,8$  и  $[H_2O]_0 / [Al]_0 = 0,053$ . Подставляя эти значения в уравнение (7), получаем для знаменателя величину  $1 + 7,14$ .

Поскольку в условиях максимума значение знаменателя в уравнении для скорости наименьшее, то даже в этом случае сумма  $k_1 \frac{[Al]_0}{[H_2O]_0} + k_2 \frac{[H_2O]_0}{[Al]_0}$

значительно больше единицы. Поэтому допущение, которое было сделано выше, при графической интерпретации уравнения (7) справедливо.

Полученные данные позволяют найти значения констант в уравнении (7). Среднее отношение  $v_{\max} / [Co]_0 = 3900 \text{ мин}^{-1}$  [14]. Отсюда константа скорости роста цепи  $k_p$  равна  $2,03 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$  при  $21^\circ$ .

Окончательное выражение для скорости полимеризации, если не пренебречь концентрацией воды в уравнении материального баланса по  $AlR_2Cl$ , имеет вид

$$v_0 = \frac{2,03 \cdot 10^4 [Co]_0 [M]_0}{1 + 0,19 \frac{[Al]_0 - [H_2O]_0}{[H_2O]_0} + 66,5 \frac{[H_2O]_0}{[Al]_0 - [H_2O]_0}} \quad (15)$$

По уравнению (15) были рассчитаны значения начальных скоростей полимеризации в зависимости от концентрации воды при соответствующих концентрациях  $[Co]_0$  и  $[Al]_0$ .

Как видно из рис. 5, уравнение (15) описывает экспериментальную кривую зависимости скорости полимеризации от концентрации воды и смещение максимума скорости при увеличении концентрации катализатора в область больших концентраций воды.

Таким образом, полученные результаты подтверждают справедливость вывода о том, что при полимеризации бутадиена в присутствии системы  $CoCl_2(C_5H_5N)_2 - Al(изо-C_4H_9)_2Cl - H_2O$ , а также системы  $CoCl_2 \cdot AlCl_3 - AlCl_3 \cdot T$  возможно образование трех типов комплексных соединений. Эти соединения обладают различной катализитической активностью, что определяет кинетические закономерности всего процесса полимеризации.

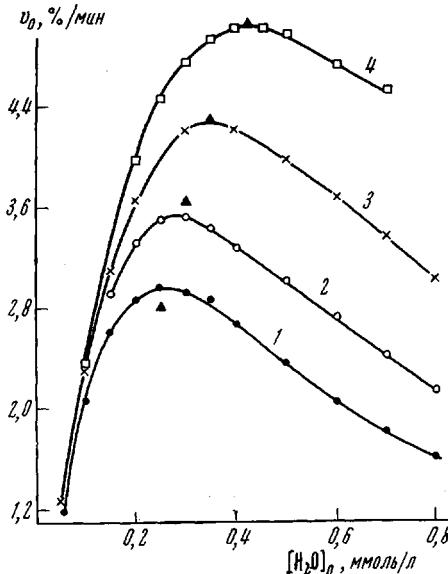


Рис. 5. Расчетные кривые зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации воды;  $[Al]_0 / [Co]_0 = 400$   $[Co]_0, \text{ммоль/л}$ : 1 — 0,012; 2 — 0,014; 3 — 0,017; 4 — 0,020; ▲ — соответствуют экспериментальным значениям  $v_{\max}$

## Выводы

1. Исследована кинетика полимеризации бутадиена-1,3 в присутствии катализитических систем  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  и  $\text{CoCl}_2 - \text{AlCl}_3 - \text{AlCl}_3 \cdot \text{тиофен}$ .

2. Изучено влияние малых количеств активирующих добавок на скорость полимеризации, молекулярный вес и микроструктуру полимеров и установлено существование экстремальной зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации активирующей добавки.

3. Высказано предположение о существовании в каждом конкретном случае трех типов комплексов, находящихся в равновесии с алюминиевыми компонентами катализатора и отличающихся по каталитической активности. С учетом этого предположения выведено уравнение зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации компонентов катализитической системы, согласующееся с экспериментальными данными.

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

Поступила в редакцию  
16 XII 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. Longiave, R. Castelli, G. F. Croce, Chimica e Industria, **43**, 625, 1961.
2. M. Jippin, Indust. and Engng Chem. Prod. Res. and Development, **4**, 160, 1965.
3. M. Jippin, Indust. and Engng Chem. Prod. Res. and Development, **1**, 32, 1962.
3. В. Н. Згонник, Б. А. Долгоплоск, Н. И. Николаев, В. А. Кропачева, Высокомолек. соед., **7**, 308, 1965; F. P. Van de Kamp, Makromolek. Chem., **93**, 202, 1966.
4. И. Диаконеску, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **155**, 890, 1964; И. Ю. Кирчевская, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **158**, 1116, 1964.
5. F. Danusso, G. Moroglio, G. Gianotti, J. Polymer Sci., **51**, 475, 1961.
6. Н. А. Клаузен, Л. П. Семенова, Атлас инфракрасных спектров каучуков и некоторых ингредиентов резиновых смесей, изд-во «Химия», 1965, стр. 7, 19.
7. Л. А. Волков, Е. Ф. Дудко, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **185**, 1075, 1969.
8. Г. В. Тимофеева, Н. А. Кокорина, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **A11**, 596, 1969.
9. В. С. Бырихин, В. А. Тверской, Н. В. Бабенко, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **180**, 1143, 1968.
10. H. Scott, R. E. Frost, R. F. Belt, D. E. O'Reilly, J. Polymer. Sci., **A2**, 3233, 1964.
11. D. E. O'Reilly, C. P. Poole, R. F. Belt, H. Scott, J. Polymer Sci., **A2**, 3257, 1964.
12. В. С. Бырихин, О. А. Александровская, В. А. Тверской, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **185**, 583, 1969.
13. Л. А. Волков, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **186**, 362, 1969.
14. Л. А. Волков, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **184**, 125, 1969.

---

## POLYMERIZATION KINETICS OF 1,3-BUTADIENE IN THE PRESENCE OF COBALT CATALYST SYSTEMS

**S. S. Medvedev, L. A. Volkov, V. S. Bytrikhin,  
G. V. Timofejeva**

### Summary

Polymerization kinetics of 1,3-butadiene in the presence of  $\text{CoCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CoCl}_2\text{AlCl}_3 - \text{AlCl}_3 - \text{тиофен}$  catalytic systems were studied. Experimental data showed the existence of three kinds of complexes in each of these catalytic systems which have an equilibrium nature but differ in catalytic activity. An equation of the dependence of the initial rate of polymerization on the catalyst component concentration was derived and found to be in good agreement with experimental data.