

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XIV

1972

№ 7

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:542.952:547.314.2

#### К МЕХАНИЗМУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА

Ж. И. Абрамян, Г. А. Чухаджян

После открытия Натта стереоспецифической полимеризации ацетиlena на комплексных металлоорганических соединениях [1] было предложено большое количество аналогичных катализитических систем и различные, порой противоречивые, схемы полимеризации [2], олигомеризации [3] и циклической тримеризации [4, 5] ацетиlena в их присутствии. Однако только в отдельных работах была изучена и кинетика процесса [6, 7].

В настоящем сообщении обобщены результаты работ по изучению кинетики и механизма полимеризации ацетиlena в присутствии гомогенной катализитической системы, образуемой из ацетилацетоната никеля (ААН) и триизобутилалюминия (ТИБА).

#### Экспериментальная часть

Исходные вещества. Ацетилен очищали по известному методу [8]. Во всех случаях употребляли сухие дегазированные растворители; толуол — спиритуационный. Дейтерированный ацетилен ( $C_2D_2$ ) получали из  $CaC_2$  с  $D_2O$  в кварцевом реакторе и высушивали пропусканием через последовательно присоединенные трубы, заполненные  $CaCl_2$ ,  $KOH$  и ангидроном. ААН получили по [9] и перекристаллизовали из толуола. ТИБА применяли в виде раствора в гептане (0,38 г/мл). Трифенилfosфин (ТФФ) и  $\alpha, \alpha'$ -дипиридил (ДП) — реактивные.

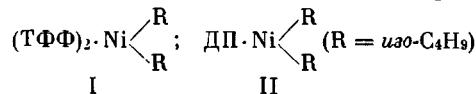
Получение  $(TFF)_2Ni$ . Эфирный раствор ААН (0,002 моля) и ТФФ (0,004 моля) при 0° смешивали с ТИБА (0,006 моля). Через 0,5 часа из раствора выпадали кирпично-красные кристаллы, которые отделяли фильтрованием, промывали гептаном и высушивали. Все операции проводили в атмосфере очищенного азота.  $(TFF)_2Ni$  — коричнево-красные кристаллы получали аналогично. Методика проведения опытов приведена в [10].

#### Результаты и их обсуждение

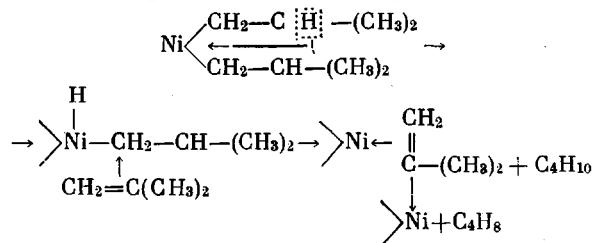
При взаимодействии раствора ААН в толуоле с ТИБА при 20° в инертной среде протекает слабоэкзотермическая реакция с выделением газообразных продуктов и почернением раствора. По мере пропускания ацетиlena черный цвет раствора меняется на темно-бордовый и через 10—15 мин. наблюдается выделение полиацетилен. Катализатор обладает наибольшей активностью в момент приготовления. Основным продуктом превращения ацетиlena является полимер. Наряду с этим образуется и бензол, когда соотношение  $Al : Ni \geqslant 6$  [11].

Продукты взаимодействия компонентов катализатора. Ароматографический анализ газообразных продуктов взаимодействия ААН и ТИБА в толуоле при 10° показал, что они состоят из изобутана и изобутилена, причем, независимо от соотношения  $Al : Ni$ , в основном выделяется алкан. В ходе анализа продукты рекомбинации изобутильных радикалов не были обнаружены. Наблюдается относительно небольшой выход изобутилена (2—5 мол. %). Некоторые авторы считают, что олефин обнаруживается в меньшем количестве из-за его полимеризации [12].

Применяя ДП и ТФФ в качестве стабилизирующих лигандов, удалось выделить продукты взаимодействия ААН с ТИБА [13]



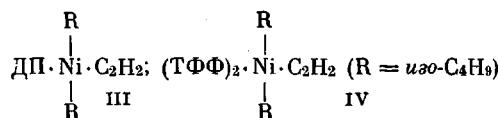
Интересные результаты о механизме образования газообразных продуктов при взаимодействии солей никеля с ТИБА были получены при изучении кинетики термического разложения комплексов I-II. Анализ газообразных продуктов термического разложения II показал, что алкан и олефин выделяются неодновременно. До 0° выделяется только изобутан. Изобутилен появляется при 0° и выше [13]. Последовательное выделение продуктов может быть результатом внутримолекулярного переноса водорода из β-положения одной из изобутильных групп к металлу с последующим его переходом ко второй изобутильной группе



Одновременно с выделением изобутана происходит образование π-комплекса изобутилена с никелем. Было показано, что состав твердого продукта, оставшегося после полного разложения II, соответствует ДП·Ni. Таким образом, газообразные продукты взаимодействия ААН с ТИБА образуются за счет разложения промежуточно образовавшихся алкильных соединений никеля, при этом никель является переносчиком гидрид-иона.

**К а т а л и з а т о р п о л и м е р и з а ц и и.** При пропускании ацетилена в растворы I и II в толуоле при  $-10^\circ$  происходит полимеризация, причем, ей предшествует изменение цвета раствора от черного в темно-бордовый. В качестве модельного катализатора были использованы π-аллильные комплексы никеля [14, 15]. Серия проведенных опытов показала, что в присутствии дигаллиникеля получаются те же продукты превращения ацетилена (полимер и бензол), что и на катализитической системе ААН + ТИБА. Причем в случае π-аллильных комплексов никеля выход полимера не зависит от природы применяемого растворителя [14] в отличие от двухкомпонентного катализатора  $\text{NiX}_2$ ·ТИБА ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3\text{COO}, \text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2$ ), когда полимеризация происходит только в π-донорных растворителях [10]. На основании вышеизложенного можно утверждать, что катализатором полимеризации ацетилена является соединение  $\text{NiR}_2$ . Роль алюминиевого компонента сводится в основном к алкилированию никеля.

**И н и ц и р о в а н и е п о л и м е р и з а ц и и.** Общепринято, что полимеризация олефинов осуществляется путем координации мономера на переходном металле с последующим внедрением по связи металл — углерод. Образование промежуточного комплекса с участием мономера предполагалось и при полимеризации ацетилена [16], однако такие комплексы не были выделены. Промежуточный комплекс с координированным ацетиленом нам удалось выделить при взаимодействии ААН с ТИБА в гептапне. В качестве стабилизирующих лигандов опять применяли ТФФ и ДП [17]



Растворы III и IV в толуоле полимеризуют ацетилен при  $-10^\circ$ . Не-посредственное участие ацетилена в образовании активного комплекса подтверждается и полученным первым порядком инициирования по мономеру (рис. 1).

Полученные данные дают основание предположить, что III и IV являются катализаторами полимеризации. В отсутствие стабилизирующих лигандов, т. е. при полимеризации под действием солей никеля и ТИБА, инициирование заключается, по-видимому, в образовании алкильных производных никеля, способных координировать первые молекулы ацетилена.

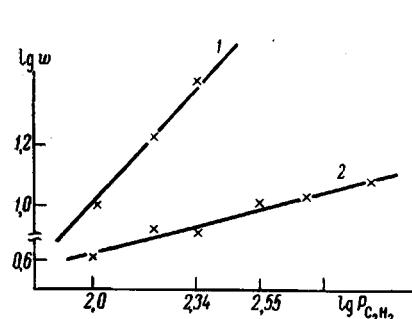


Рис. 1

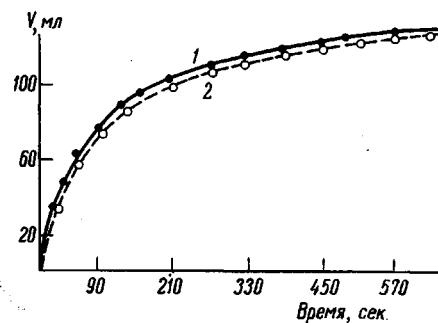


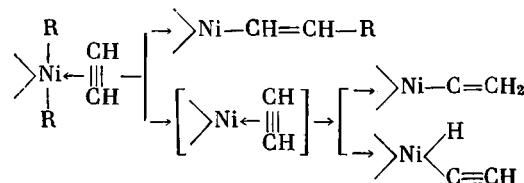
Рис. 2

Рис. 1. Изменение скоростей  $w$  реакций инициирования (1) и роста (2) при полимеризации ацетилена в присутствии раствора ААН и ТИБА в толуоле в зависимости от парциального давления ацетилена  $P$  при  $20^\circ$ ;  $\text{Al} : \text{Ni} = 6 : 1$

Рис. 2. Поглощение ацетилена (1) и дейтерированного ацетилена (2) в растворе ААН и ТИБА в толуоле при  $20^\circ$ ;  $\text{Al} : \text{Ni} = 6 : 1$ ;  $P_{\text{C}_2\text{H}_2} = 685 \text{ мм}$

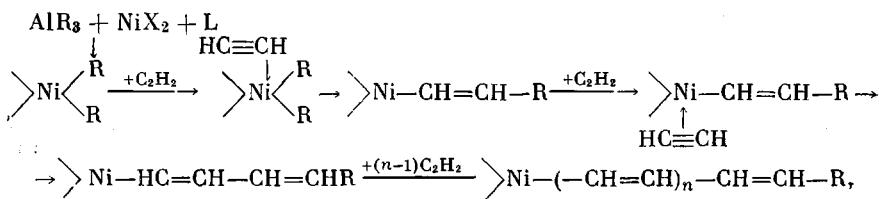
Роль стабилизирующих лигандов в этом случае могут выполнять молекулы растворителя, чем и объясняется специфичность роли растворителей при полимеризации ацетилена [18].

Полимеризация ацетилена. Кривая поглощения ацетилена в присутствии ААН и ТИБА в толуоле (рис. 2) указывает на быстрое инициирование. Через 1,5–2 мин. кривая абсорбции переходит в область стационарности, где преобладает процесс роста полимерной цепи. Полученный близкий к нулевому порядок реакции по мономеру (рис. 1) дает основание предполагать, что рост осуществляется путем внутримолекулярной перегруппировки, т. е. путем внедрения ацетилена по связи  $\text{Ni} - \text{C}$ . В вышеописанных ацетиленовых комплексах алкилникеля внутримолекулярная перегруппировка могла бы осуществляться и путем образования  $\sigma$ -этинильного или карбенового комплекса с одновременной потерей алкильных групп



Выбор был сделан в результате изучения сравнительной кинетики превращения ацетилена и  $\text{C}_2\text{D}_2$ . Одинаковый ход кинетических кривых (рис. 2) указывает на идентичность констант скоростей и на отсутствие первичного изотопного эффекта. Рост полимерной цепи, следовательно, осуществляется путем внедрения  $\pi$ -координированных молекул ацетилена по связи  $\text{Ni} - \text{C}$ .

Обобщение полученных и литературных данных позволяет предложить следующую схему взаимодействия ацетилена с растворимыми никелевыми катализаторами



где R — изо- $\text{C}_4\text{H}_9$ ; L — молекула растворителя.

Встраивание ацетилена по связи Ni — C происходит по *цис*-механизму, однако в дальнейшем, по мере координации новых молекул и роста цепи, наблюдается инверсия конфигурации в *транс*-форму. В полимерах, полученных при низкой температуре, обычно преобладают *цис*-группировки.

**Образование бензола.** Анализ полученных данных [10, 15] позволил предположить, что за образование бензола ответственны соединения восстановленного никеля. Это предположение проверяли на модельных соединениях Ni. В присутствии  $(\text{ТФФ})_2\text{Ni}$  и  $(\text{ТФФ})_4\text{Ni}$  в среде толуола ацетилен превращается в бензол. При этом образуются лишь следы полимера. Изучение кинетики превращения  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{C}_2\text{D}_2$  в бензол показало, что в присутствии  $(\text{ТФФ})_4\text{Ni}$  процесс протекает быстро, со значительным тепловым эффектом. Превращение же  $\text{C}_2\text{D}_2$  происходит намного медленнее. Соотношение  $K_{\text{C}_2\text{H}_2}/K_{\text{C}_2\text{D}_2} = 2,3$ . Наблюдаемый кинетический изотопный эффект можно отнести, очевидно, к окислительному присоединению координированной молекулы ацетилена.

### Выводы

- При взаимодействии ацетилацетоната никеля и триизобутилалюминия в толуоле при  $-10^\circ$  выделяются изобутан (95—97 мол. %) и изобутилен (2—5 мол. %). При переходе от алифатических растворителей к ароматическим выход алкана не меняется.
- Изучение кинетики полимеризации ацетилена в присутствии ацетилацетоната никеля и триизобутилалюминия показало, что реакция инициирования имеет первый порядок по мономеру, а реакция роста — близкий к нулевому.
- Установлено, что катализатором полимеризации являются алкильные производные никеля. Рост полимерной цепи осуществляется путем внедрения координированной молекулы ацетилена по связи никель — углерод. На основании полученных данных предложен механизм полимеризации ацетилена.

ВНИИПолимер

Поступила в редакцию  
21 VII 1970

### ЛИТЕРАТУРА

- G. Natta, J. Pasquon, E. Giochetti, Angew. Chemie, 69, 213, 1957.
- Д. Натта, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 112.
- E. Lombardi, L. Giffre, Accad. Lincei, 25, 31, 1958; Chem. Abstrs, 53, 15947, 1959.
- Б. О. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий, Докл. АН СССР, 155, 414, 1964.
- E. F. Lutz, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2551, 1961.
- А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 881.
- П. Е. Матковский, Н. Д. Заворожин, Изв. АН КазССР, серия химич., 1965, 78.
- Г. А. Чухаджян, Н. Ф. Носкова, И. М. Ростомян, Н. Г. Карапетян, Арм. химич. ж., 19, 747, 1966.

9. H. Fisselmann, K. Saas, Chem. Ber., **89**, 1775, 1956.
  10. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, В. Г. Григорян, Арм. химич. ж., **23**, 7, 1970.
  11. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Гомогенный катализ, Фрунзе, 1970, стр. 217.
  12. Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский, Г. М. Хвостик, А. Е. Шилов, Высокомолек. соед., **A9**, 6, 1967.
  13. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Г. А. Геворкян, Арм. химич. ж., **23**, 89, 1970.
  14. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Г. А. Геворкян, Высокомолек. соед., **A12**, 2462, 1970.
  15. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Э. Л. Маркосян, Л. М. Давтян, Г. А. Геворкян, Арм. химич. ж., **22**, 1039, 1969.
  16. Пат. США 3271378, 1964; РЖХим., 1968, 4C180.
  17. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, В. Г. Григорян, Д. А. Аветисян. Арм. химич. ж., **23**, 5, 1970.
  18. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Арм. химич. ж., **24**, 329, 1971.
- 

УДК 541.64:532.77

## КИНЕТИКА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СМЕСЯХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ИХ ДИФФУЗИОННОМ РАЗБАВЛЕНИИ НЕРАСТВОРИТЕЛЕМ

*А. Е. Чалых, К. И. Фрейдгейм, В. И. Алексеенко*

В предыдущем сообщении [1] представлены результаты изучения кинетики структурообразования в растворах полимеров при их диффузионном разбавлении нерастворителем. Установлено влияние ряда параметров и, в частности, предельной концентрации нерастворителя, определяющей метастабильное состояние раствора полимера, на «нелинейную» скорость структурообразования. В этой работе исследована кинетика структурообразования в полимерных дисперсиях — смесях растворов полимеров при их диффузионном разбавлении нерастворителем.

### Экспериментальная часть \*

В качестве объектов исследования были выбраны смеси растворов поливинилхлорида (ПВХ) с полизэфируретаном (ПЭУ) и поликарбонитрила (ПАН) с ПЭУ в диметилформамиде (ДМФ). Использовали ПВХ марки С-65, ПЭУ — полученный на основе полиоксипропилендиола с молекулярным весом  $M = 1000$  и толуилиндизодианата, ПАН с  $M = 2 \cdot 10^4$ . Содержание ПЭУ в смесях полимеров изменяли от 20 до 40 вес. %. Концентрация растворов в пересчете на сухой остаток была постоянной во всех случаях и составляла 20 вес. %. В качестве нерастворителя использовали дистilledированную воду. Температуру процесса структурообразования варьировали от 20 до 50°.

Кинетику структурообразования изучали методом перемещающейся оптической границы [1—3].

Фазовое состояние смесей растворов полимеров определяли методами оптической и электронной микроскопии: путем непосредственного просмотра жидких систем в плоском стеклянном капилляре; изучением избирательно окрашенных срезов пористых структур \*\*; исследованием с помощью угольно-платиновых реплик поверхностей травления монолитных пленок смесей полимеров \*\*\*. Полученные этими методами результаты представлены на рис. 1. Все они позволяют сделать заключение о несовместимости полимеров, двухфазности исследуемых систем в жидким и в твердом состояниях до процесса структурообразования и после него.

\* В работе принимала участие Т. С. Беляева.

\*\* Избирательное окрашивание срезов было проведено индулином.

\*\*\* Монолитные пленки смесей полимеров были получены на стеклянной поверхности испарением растворителя при 80°. Травление пленок проводили в высокочастотном кислородном разряде при давлении  $O_2 6 \cdot 10 \text{ мм рт. ст.}$  и частоте 6,5 Мгц [4].