

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1973

УДК 541.64:547.315.2

О РЕАКЦИЯХ ОГРАНИЧЕНИЯ РОСТА ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА-1,3 ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{Al}(\text{iэо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$

Л. А. Волков, Е. Ф. Дудко, | С. С. Медведев

Исследовано влияние концентраций компонентов каталитической системы, воды, мономера и степени конверсии на молекулярные веса полибутадиенов, образующихся в присутствии $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{Al}(\text{iэо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$. Показано, что молекулярные веса полибутадиенов возрастают при увеличении концентрации активирующей добавки воды и мономера и уменьшаются при увеличении концентраций кобальтового и алюминиевого компонентов. Предложен механизм влияния компонентов каталитической системы на молекулярные веса полимеров. Высказано предположение о природе стабилизирующего действия активирующей добавки на реакции роста цепей на данной каталитической системе. Выведено уравнение, описывающее полученные закономерности и согласующееся с экспериментальными данными.

Для каталитической системы AlR_2Cl — соединение кобальта установлен факт регенерации активных центров в процессе полимеризации бутадиена (БД) [1—3], что позволило говорить о существовании реакций передачи цепи в полимеризационной системе. Характерной особенностью этих каталитических систем является возрастание молекулярных весов полимеров с ростом концентраций активирующей добавки [4—12]. Гипотезы относительно влияния активирующих добавок, в основном воды, на молекулярные веса полимеров лишь качественно объясняют наблюдаемое явление и не рассматривают его в совокупности полученных кинетических данных. Так, Джиппин [4] предполагает, что это возрастание связано с образованием различных продуктов гидролиза AlR_2Cl , в присутствии которых возникают ионные пары двух типов, вызывающие образование низко- или высокомолекулярных продуктов. Точку зрения Джиппина разделяют другие исследователи [9, 12].

Медведев с сотр. высказали предположение [5, 6], что возрастание молекулярного веса при увеличении концентрации воды связано со стабилизирующим действием воды на рост полимерных цепей. Стабилизирующее действие воды рассматривается как фактор, приводящий к ограничению реакций отрыва цепи, которые имеют место в отсутствие воды. В работе [13] показано, что при полимеризации БД в присутствии бензалькильного катализатора $\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2$ возрастание молекулярного веса при увеличении концентрации аддукта $\text{AlCl}_3 \cdot \text{тиофен}$ (активирующая добавка) связано со способностью аддукта под влиянием молекул растворителя отходить от активного центра полимеризации, что приводит к отрыву полимерной цепи.

Мы подробно исследовали влияние на молекулярный вес полибутадиенов (ПБД), образующихся под воздействием каталитической системы $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{AlR}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$, концентраций компонентов катализатора, воды, мономера, степени конверсии. Полученные данные, а также результаты кинетического исследования данной каталитической системы, полученные ранее [14, 15], позволяют не только объяснить влияние воды на молекулярный вес полимеров, но и предложить возможный механизм реакций передачи цепи с участием алюминийорганического компонента каталитической системы.

В данной работе применяли методику, описанную ранее [10, 15]; температура опытов 21° . Молекулярные веса ПБД определяли вискозиметри-

чески в бензоле при 30° и рассчитывали по формуле $[\eta] = 3,37 \cdot 10^{-4} M^{0.715}$ [16].

На рис. 1 приведены данные, показывающие возрастание молекулярного веса полимеров при увеличении концентрации воды в системе. Результаты измерений молекулярных весов в зависимости от конверсии, приведенные ниже, указывают на существование реакций ограничения цепей в данной системе

Конверсия, %	10,5	30,0	51,0	77,0
$M \cdot 10^{-3}$	182	165	162	178

Кинетические данные (рис. 2) показывают, что концентрация активных центров в условиях $[H_2O]_0 \geq [H_2O]_{\max}$, где $[H_2O]_{\max}$ — начальная концентрация воды, при которой полимеризация протекает с максимальной скоростью [14], сохраняется постоянной до 70—90% конверсии. Условие

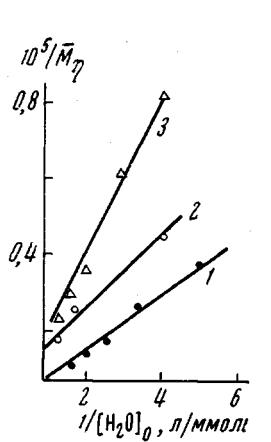


Рис. 1

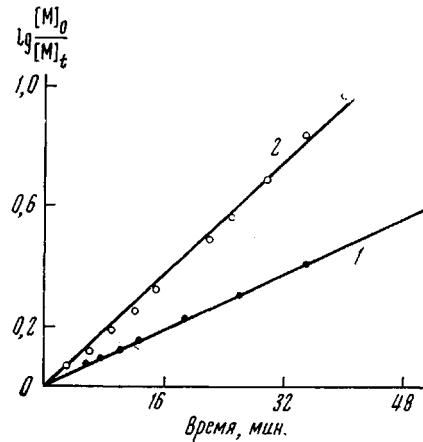


Рис. 2

Рис. 1. Влияние концентрации воды на молекулярные веса ПБД при $[Co]_0 = 0,010$ (1); 0,012 (2) и 0,017 моль/л (3); $[C_6H_6]_0 = 1,56$ моль/л; $[Al]_0 : [Co]_0 = 400$.

Рис. 2. Зависимость $\lg ([M]_0 / [M]_t)$ от времени в различных условиях:
1 — $[Co]_0 = 0,012$; $[Al]_0 = 4,8$; $[H_2O]_0 = 0,25$ ммоль/л; 2 — $[Co]_0 = 0,017$; $[Al]_0 = 5,0$; $[H_2O]_0 = 0,60$ ммоль/л; $[C_6H_6]_0 = 1,56$ моль/л

протекания полимеризации с максимальной скоростью определяется соотношением между начальными концентрациями воды и дизобутилалюминийхлорида [10, 14, 15]: $[H_2O]_{\max} = 0,053 \cdot [Al]_0$. Кинетическим методом было показано, что в данной катализитической системе реакции формирования катализитического комплекса и инициирование протекают с очень большой скоростью при смешении компонентов катализитической системы [14, 15]. В результате в системе устанавливается определенная концентрация активных центров. Далее эти активные центры, как было показано [17], в ходе полимеризации могут быть устойчивыми или неустойчивыми в зависимости от концентрации воды в системе. При небольших концентрациях воды ($[H_2O]_0 \ll [H_2O]_{\max}$) имеют место реакции гибели активных центров, и процесс полимеризации преждевременно прекращается. Лишь при достаточно больших концентрациях воды ($[H_2O]_0 \gg [H_2O]_{\max}$) концентрация активных центров сохраняется постоянной до глубоких степеней превращения (рис. 2, кривая 2). В этих условиях средняя степень полимеризации определяется только реакциями передачи цепи. Поэтому молекулярные веса полимеров в зависимости от концентраций компонентов катализатора определяли при больших концентрациях воды и при конверсии 30%.

Исследование зависимости молекулярного веса от концентраций алюминиевого и кобальтового компонентов показало, что оба компонента участвуют в реакциях передачи цепи (рис. 3). Полученные данные описываются соответствующими эмпирическими уравнениями

$$1/\bar{M}_n = a + b [Al]_0, \quad 1/\bar{M}_n = a' + \frac{b'}{[H_2O]_0} [Co]_0,$$

где a, a', b, b' — константы.

Увеличение концентрации мономера приводит к росту молекулярных весов полимеров. Трансформация этой зависимости в координатах $1/\bar{M}_n$ от $1/[C_4H_6]_0$ (рис. 4) указывает на отсутствие реакций передачи цепи че-

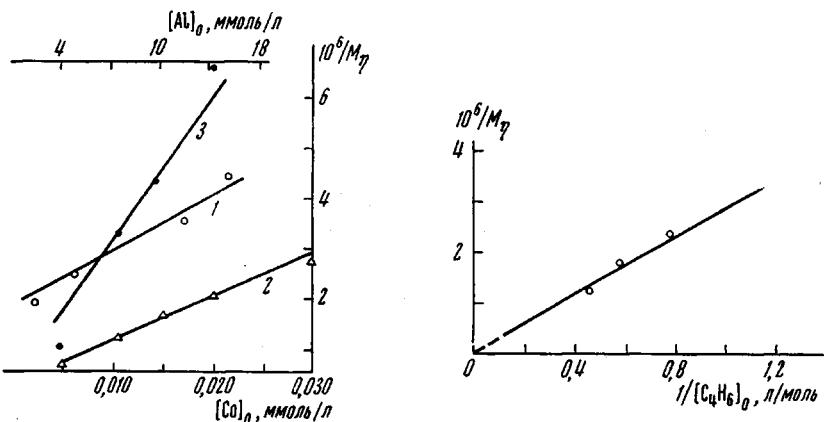


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Влияние на молекулярные веса ПБД концентрации дигибутилалюминийхлорида (1) и $CoCl_2(C_5H_5N)_2$ (2, 3) при $[H_2O]_0 = 0,40$ (1, 3) и $0,7$ ммоль/л (2); $[C_4H_6]_0 = 1,56$ моль/л; $[Co]_0 = 0,010$ (1) и $[Al]_0 = 5,0$ ммоль/л (2, 3)

Рис. 4. Зависимость $1/\bar{M}_n$ от $1/[C_4H_6]_0$ при $[Co]_0 = 0,012$; $[Al]_0 = 48$ и $[H_2O]_0 = 0,60$ ммоль/л

рез мономер (прямая проходит через начало координат). Следует учитывать, что представленные в настоящей работе данные не строго количественные, поскольку измеряли средневязкостные молекулярные веса, а не среднечисленные. Но при большой концентрации воды, как показано в работе [18], МВР получается очень узким и \bar{M}_w / \bar{M}_n близко к единице. Поэтому можно полагать, что $\bar{M}_n \sim \bar{M}_w$.

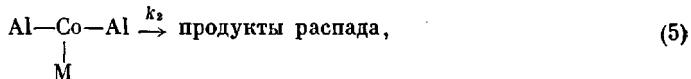
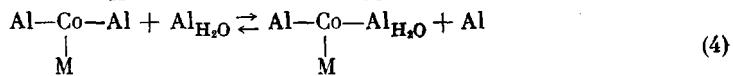
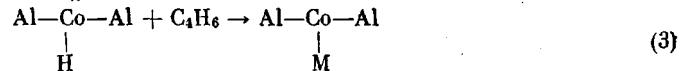
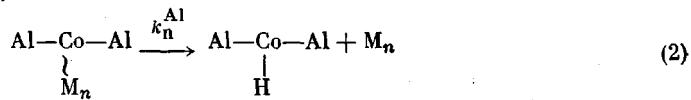
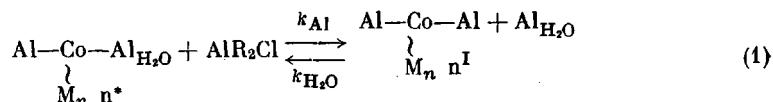
Таким образом, рассмотрение данных по зависимости молекулярных весов полимеров от концентраций компонентов катализатора и мономера показывает, что алюминиевый и кобальтовый компоненты являются агентами передачи цепи, в то время как увеличение концентраций воды и мономера приводят к росту молекулярных весов.

Рассмотрение вопроса о природе реакций передачи цепи тесно связано с выяснением причин неустойчивости активных центров, содержащих аквакомплекс, при малых концентрациях воды [17]. Представления о комплексной равновесной природе активных центров помогают в решении этих вопросов [14, 19].

Согласно этим представлениям, активным катализитическим комплексом является несимметричный комплекс, в котором хлористый кобальт связан с двумя различными алюминийорганическими соединениями — AlR_2Cl и аквакомплексом $AlR_2Cl \cdot H_2O$. Схематически его можно представить как $Al - Co - Al_{H_2O}$, где Al соответствует AlR_2Cl , Al_{H_2O} — аквакомплексу, Co — хлористому кобальту. В системе, в зависимости от условий, могут существовать еще два различных комплекса: $Al - Co - Al$, вызывающий образо-

вание низкомолекулярных продуктов в отсутствие воды, неустойчивый и устойчивый неактивный комплекс $\text{Al}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{Co} - \text{Al}_{\text{H}_2\text{O}}$ [14, 15, 19]. Было показано [14, 19], что алюминийорганические соединения, входящие в состав этих комплексов, способны обмениваться с алюминийорганическими соединениями, находящимися в системе.

Поскольку в системе имеется избыток алюминиевого компонента, то возможно протекание реакции замещения аквакомплекса в активном центре на AlR_2Cl . В результате этой реакции образуется каталитический комплекс $\text{Al} - \text{Co} - \text{Al}$, который, как ранее было показано [2, 17, 19], неустойчив и разрушается по мономолекулярному закону, что приводит, в первую очередь, к обрыву молекулярной цепи и гибели активного центра. Очевидно, лимитирующей стадией, определяющей распад активных центров, содержащих аквакомплекс, при избытке AlR_2Cl и $[\text{H}_2\text{O}]_0 \ll [\text{H}_2\text{O}]_{\text{макс}}$ является стадия мономолекулярного разрушения комплекса $\text{Al} - \text{Co} - \text{Al}$. Поэтому скорость разрушения этих активных центров также подчиняется мономолекулярному закону [17, 19]. Схематически этот процесс можно представить следующим образом:



где M — мономерное звено, n^* — активный центр полимеризации; n^I — неустойчивый комплекс, вызывающий образование ПБД нерегулярного строения; k_{Al} , $k_{\text{H}_2\text{O}}$ — константы скоростей реакций замещения; k_n^{Al} — константа скорости отрыва полимерной цепи; k_2 — константа скорости разрушения комплекса n^I .

Как видно из приведенной схемы, при обмене аквакомплекса в активном центре на AlR_2Cl образуется комплекс n^I . Неустойчивость этого комплекса определяет спонтанный отрыв полимерной цепи с отщеплением атома водорода, в результате чего образуется комплексный гидрид кобальта, а на конце полимерной цепи возникает система сопряженными двойными связями. Образование полимерных цепей с сопряженными двойными связями на конце цепи в случае полимеризации БД на кобальтовых катализитических системах было показано в работе [20].

Далее комплексный гидрид кобальта может вновь превращаться в активный центр полимеризации при реакции с мономером (3) и аквакомплексом (4). Подобный тип спонтанного отрыва цепи с образованием гидрида металла был предложен в работе [21].

Если скорость прямой реакции (4) велика, то в системе будет происходить передача цепи с участием AlR_2Cl . Если воды в системе мало, то скорость реакции с аквакомплексом может быть меньше скорости распада комплекса (5), и активный центр разрушится. Эти явления характерны в условиях $[\text{H}_2\text{O}]_0 \ll [\text{H}_2\text{O}]_{\text{макс}}$. При $[\text{H}_2\text{O}]_0 \geq [\text{H}_2\text{O}]_{\text{макс}}$ не происходит разрушения комплекса n^I , но протекает реакция передачи цепи с регенерацией активного центра.

Скорость передачи цепи $v_{\text{н}}$ с участием AlR_2Cl , согласно приведенной схеме, определяется скоростью реакции (2)

$$v_{\text{н}}^{\text{Al}} = k_{\text{н}}^{\text{Al}}[n^{\text{I}}] \quad (6)$$

Концентрацию $[n^{\text{I}}]$ можно найти из условий стационарности для $[n^{\text{I}}]$

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

$$[n^{\text{I}}] = \frac{k_{\text{Al}}[n^{\text{I}}][\text{Al}]}{k_{\text{n}}^{\text{Al}} + k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{Al}_{\text{H}_2\text{O}}]}$$

Так как концентрация AlR_2Cl и воды значительно больше концентрации активных центров, то можно принять $[\text{Al}] = [\text{Al}]_0$ и $[\text{Al}_{\text{H}_2\text{O}}] = [\text{H}_2\text{O}]_0$. При большой концентрации воды и при больших молекулярных весах образующихся полимеров справедливо следующее неравенство: $k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{Al}_{\text{H}_2\text{O}}] \gg \gg k_{\text{n}}^{\text{Al}}$. Учитывая эти обстоятельства, получим следующее выражение для $[n^{\text{I}}]$:

$$[n^{\text{I}}] = \frac{k_{\text{Al}}[n^{\text{I}}][\text{Al}]_0}{k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]_0}$$

Подставляя полученное выражение в уравнение (6), получаем

$$v_{\text{н}}^{\text{Al}} = \frac{k_{\text{n}}^{\text{Al}} k_{\text{Al}}[n^{\text{I}}][\text{Al}]_0}{k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]_0} = \frac{k_{\text{Al}}'[n^{\text{I}}][\text{Al}]_0}{[\text{H}_2\text{O}]_0}, \text{ где } k_{\text{Al}}' = \frac{k_{\text{n}}^{\text{Al}} \cdot k_{\text{Al}}}{k_{\text{H}_2\text{O}}}$$

К сожалению, пока трудно также подробно представить механизм передачи цепи с участием кобальтового компонента, поэтому для написания уравнения для средней степени полимеризации \bar{P} воспользуемся найденной эмпирической зависимостью (рис. 3)

$$\begin{aligned} \bar{P} &= \frac{v_p}{v_{\text{n}}^{\text{Co}} + v_{\text{n}}^{\text{Al}}} \\ 1/\bar{P} &= \frac{k_{\text{Al}}'[\text{Al}]_0}{k_p[\text{M}][\text{H}_2\text{O}]_0} + k_{\text{Co}} \frac{[\text{Co}]_0}{[\text{H}_2\text{O}]_0} \end{aligned} \quad (7)$$

Уравнение (7) согласуется с экспериментальными данными, приведенными на рис. 1, 3.

Необходимо отметить, что в нашем случае угол наклона прямой в координатах $1/\bar{P}$ от концентрации агента передачи цепи не определяет константу передачи цепи через соответствующий агент передачи цепи, а является более сложной величиной, в которую может входить также концентрация активирующей добавки.

Таким образом, изучение реакций ограничения роста полимерных цепей при полимеризации БД на катализитической системе $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{AlR}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ приводит к выявлению природы тех процессов, которые определяют передачу цепи. Протекание этих реакций связано с равновесной природой активного центра и возможностью обмена агента передачи цепи с одним из лигандов в активном катализитическом комплексе. Этот процесс сопровождается образованием неустойчивого комплекса, от которого спонтанно отрывается полимерная цепь с отщеплением атома водорода и возникновением, возможно, комплексного гидрида переходного металла.

Регенерация активного центра происходит за счет обмена одного из лигандов в этом комплексе на активный компонент (аквакомплекс). С этой точки зрения стабилизирующая роль воды и ее влияние на молекулярный вес полимеров сводятся к участию ее в равновесных реакциях (1). Увеличение концентрации воды смещает равновесия этих реакций влево и препятствует протеканию реакций передачи цепи.

Таким образом, находит объяснение антибатность влияния воды на скорость полимеризации и молекулярные веса полимеров, которая харак-

терна для данной катализитической системы [5, 6, 10, 14]. Как показали кинетические расчеты [14, 15], уменьшение скорости связано с образованием неактивного симметричного комплекса хлористого кобальта с двумя молекулами аквакомплекса, а возрастание молекулярного веса в этой же области происходит за счет стабилизирующего действия воды на активные центры полимеризации.

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

Поступила в редакцию
5 I 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Гречановский, Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, И. Я. Поддубный, Д. Е. Стерензат, Е. К. Хренникова, Докл. АН СССР, **144**, 792, 1962.
2. В. Н. Згонник, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кропачев, Н. И. Николаев, Докл. АН СССР, **145**, 1285, 1962.
3. W. Cooperr, Rubber and Plast. Age, **44**, 44, 1963.
4. M. Jippin, Industr. and Engng. Chem. Product Res. and Development, **1**, 32, 1963.
5. И. Диаконеску, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **155**, 890, 1964.
6. И. Ю. Кирчевская, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **158**, 1116, 1964.
7. В. Н. Згонник, Б. А. Долгоплоск, Н. И. Николаев, В. А. Кропачев, Высокомолек. соед., **7**, 308, 1965.
8. F. P. Van de Kamp, Makromolek. Chem., **93**, 202, 1966.
9. B. Veriovic, J. Zachoval, Sbor. Vysoké školy chem.-technol., Praze, **C12**, 5, 1967.
10. Л. А. Волков, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **184**, 125, 1969.
11. Г. В. Тимофеева, Н. Д. Серегина, Н. А. Йокорина, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **A11**, 596, 1969.
12. H. Velea, V. Dimonie, E. Melega, V. Provinceanu, R. Blence, Rev. Roum. Chim., **14**, 667, 1969.
13. В. С. Бырихин, Н. П. Федоров, О. И. Александровская, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **191**, 589, 1970.
14. Л. А. Волков, Диссертация, 1970.
15. С. С. Медведев, Л. А. Волков, В. С. Бырихин, Г. В. Тимофеева, Высокомолек. соед., **A13**, 1388, 1971.
16. F. Danusso, G. Mogaglio, G. Gianotti, J. Polymer Sci., **51**, 475, 1961.
17. Л. А. Волков, Е. Ф. Дудко, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **185**, 1075, 1969.
18. Л. В. Гавrilова, В. А. Гречановский, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., **A10**, 2001, 1968.
19. Л. А. Волков, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **186**, 362, 1969.
20. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Т. П. Выдрина, А. В. Алферов, Докл. АН СССР, **152**, 1376, 1963.
21. О. К. Шараев, А. В. Алферов, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., **A9**, 633, 1967.