

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Я. Романкевич, В. Г. Синявский, Н. П. Цыганкова, Укр. химич. ж., 8, 1096, 1962.
2. В. Г. Синявский, А. И. Турбина, М. Я. Романкевич, Докл. АН УССР, 5, 613, 1963.
3. М. М. Родионов, А. М. Федоров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 1055.
4. Н. Д. Прянишников, Практикум по органической химии, Госхимиздат, 1947, стр. 132.
5. M. Konrad, A. Zart, Ber., 39, 2282, 1906.
6. Г. Э. Фирц-Давид, Л. Бланже, Основные процессы синтеза красителей, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 238.
7. Р. Пршибль, Комплексометрия, Госхимиздат, 1958.
8. В. А. Коган, О. А. Осипов, С. Н. Щербак, Т. А. Жученко, Ж. общ. химии, 38, 1607, 1968.

УДК 541.64:546(82+74):547.315.2

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2 + \text{TiCl}_4$ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА

Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская

Ранее нами были исследованы кинетические закономерности полимеризации бутадиена под действием катализатора $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2 + \text{TiCl}_4$ [1, 2]. В указанных работах смешение компонентов катализатора производили в присутствии мономера. В настоящей работе изучали влияние способа приготовления того же катализатора на активность и природу реакционных центров в процессе полимеризации бутадиена в растворе гептана.

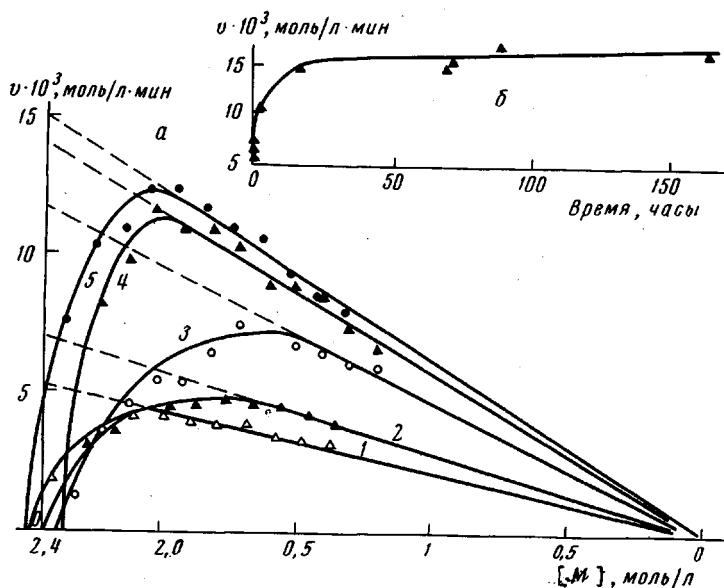


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от концентрации незаполимеризованного мономера при временах выдерживания 0,0 (1), 0,67 (2), 2 (3), 17 (4) и 72 часа (5) (а) и времени выдерживания катализатора (б); температура 6,2°

Экспериментальная часть

Условия очистки исходных веществ и методика проведения опытов описаны ранее [4, 2]. В данной работе растворы компонентов катализатора в гептане смешивали в дилатометре в отсутствие мономера и выдерживали в течение некоторого времени при комнатной температуре, затем добавляли мономер и остальной растворитель. Концентрация $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2$ при выдерживании катализатора составляла 5 ммоль/л в расчете на димерную форму. Соотношение концентраций TiCl_4 и $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2$ сохраняли таким же, как при полимеризации. УФ-спектры снимали на спектрофотометре СФ-4. Характеристическую вязкость полимеров определяли в толуоле при 25°. Микроструктуру полимеров определяли по ИК-спектрам, которые снимали в таблетках с КВг на спектрофотометре UR-10.

Результаты и их обсуждение

Было обнаружено, что при смешении компонентов катализатора и мономера при -78° процесс полимеризации бутадиена при 6° является гомогенным. При смешении компонентов катализатора без мономера и выдерживании системы в течение некоторого времени

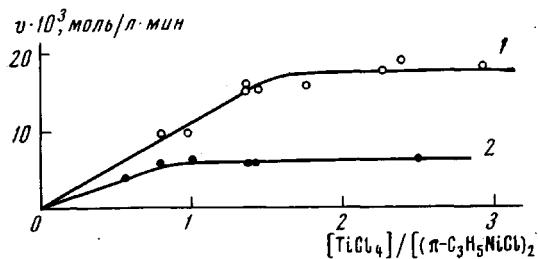


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от мольного соотношения компонентов катализатора при выдерживании катализатора свыше 17 час. (1) и при смешении компонентов катализатора в присутствии мономера непосредственно перед опытом при -78° (2); температура 6,2°; концентрация бутадиена 2,4 моль/л, $\pi\text{-}(\text{C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2$ 1,5 ммоль/л

Рис. 3. УФ-спектры раствора $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2$ в гептане (1) и растворимого продукта взаимодействия $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2$ с TiCl_4 (2); $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2] = 4,83$ и $[\text{TiCl}_4] = 5,80$ ммоль/л

при комнатной температуре последующее прибавление мономера вызывает гетерогенный процесс полимеризации. При этом способе приготовления каталитического комплекса скорость полимеризации оказывается в три раза выше, чем при первом способе. Аналогичное увеличение скорости при выдерживании катализатора отмечается в ряде работ [3, 4] для других π -аллильных катализаторов.

На рис. 1, а представлены кривые зависимости скорости полимеризации от концентрации незаполимеризованного мономера при различном времени выдерживания катализатора. Концентрация бутадиена 2,4 моль/л и $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2$ — 1,5 ммоль/л; мольное отношение $[\text{TiCl}_4]/[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2]$ в пределах 1,4–2,5. Как видно, при обоих способах приготовления катализатора имеет место значительный индукционный период. Далее процесс полимеризации протекает согласно первому порядку по мономеру. Как показано на рис. 1, б, скорость полимеризации сначала возрастает с увеличением времени выдерживания. После 17 час. дальнейшее выдерживание не приводит к увеличению скорости полимеризации (сопоставляются скорости, полученные экстраполяцией к начальной концентрации мономера).

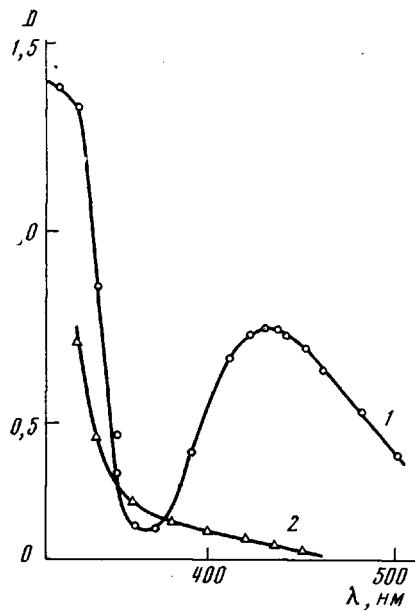


Рис. 3

На рис. 2 представлены зависимости начальных скоростей полимеризации от соотношения компонентов катализатора при обоих способах его приготовления.

Как видно, точка перегиба на кривой 1 соответствует отношению $[TiCl_4] / [(\pi-C_3H_5NiCl)_2] = 1,5$, в то время как на кривой 2 точка перегиба находится при соотношении, близком к единице. Таким образом, можно полагать, что в зависимости от способа приготовления катализатора образуются активные центры различной природы.

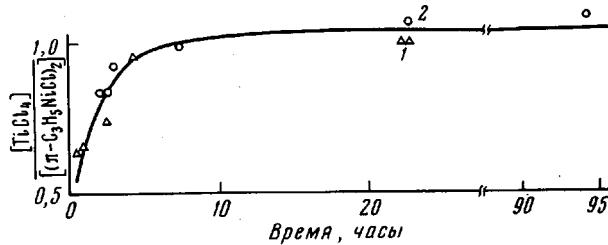


Рис. 4. Зависимость мольного отношения концентрации $TiCl_4$ в осадке к исходной концентрации $(\pi-C_3H_5NiCl)_2$ от времени выдерживания; $[(\pi-C_3H_5NiCl)_2] = 4,87$ (1); 3,89 (2) моль/л; $[TiCl_4] = 6,85$ (1); 4,37 (2) моль/л

Это обстоятельство заставило нас более подробно исследовать реакцию взаимодействия компонентов катализатора в отсутствие мономера. Было обнаружено, что реакция взаимодействия $(\pi-C_3H_5NiCl)_2$ и $TiCl_4$ в растворе гептана проходит через ряд стадий. При -78° образуется темно-синий осадок, состав которого соответствует мольному отношению $[TiCl_4] / [(\pi-C_3H_5NiCl)_2] = 0,9$. Для нахождения состава выпавшего в осадок комплекса определяли концентрацию избытка $TiCl_4$ в растворе над осадком по интенсивности полосы поглощения $TiCl_4$ при 285 нм [5] в калиброванной кювете. При нагревании до комнатной температуры осадок растворяется с образованием красно-коричневого раствора, из которого через несколько минут начинает постепенно выпадать рыхлый коричневый осадок. Промежуточный красно-коричневый раствор дает спектр поглощения, отличный от спектра исходного бис- π -аллилнильхlorида (рис. 3), что указывает на образование растворимого комплекса.

По изменению интенсивности полосы поглощения $TiCl_4$ при 285 нм было проведено наблюдение за уменьшением концентрации четыреххлористого титана в растворе над коричневым осадком в процессе его образования при комнатной температуре. На рис. 4 представлена зависимость мольного отношения концентрации $TiCl_4$ в осадке к исходной концентрации $(\pi-C_3H_5NiCl)_2$ от времени выдерживания компонентов катализатора. Видно, что через 6–7 час. присоединение $TiCl_4$ прекращается. В осадке сохраняется отношение $TiCl_4 / (\pi-C_3H_5NiCl)_2 = 1$. Такой же результат был получен нами ранее методом элементного анализа [1]. Растворимый промежуточный комплекс, возможно, содержит в своем составе меньше $TiCl_4$, чем образующийся при выдерживании нерастворимый комплекс. Однако определение состава этого комплекса затруднено вследствие его нестабильности.

Проведенное исследование реакции взаимодействия компонентов катализатора показало, что система чрезвычайно лабильна. По-видимому, природа образующихся активных центров полимеризации зависит от того, на какой стадии взаимодействия компонентов катализатора вводится мономер.

В таблице приведены характеристики полимеров, полученных как при выдерживании компонентов катализатора, так и без выдерживания. Видно, что предварительное приготовление катализатора не приводит к изменению микроструктуры и характеристической вязкости полимеров.

Характеристика полимеров, полученных при различном времени выдерживания катализатора

([Бутадиен] = 2,4 моль/л; $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2] = 1,5 \text{ м.моль/л}$; $[\text{TiCl}_4]/[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2] = 1,0 - 2,25$ в опытах 1,2 и $1,4 - 2,5$ в опытах 3-6)

Опыт, №	Время выдерживания, часы	Превращение, %	[η], дл/г	Содержание структур, %			Опыт, №	Время выдерживания, часы	Превращение, %	[η], дл/г	Содержание структур, %		
				цис-	транс-	1,2					цис-	транс-	1,2
1	—	52	0,95	93,0	5,7	1,3	4	17	50	95,3	3,6	1,1	
2	—	52	1,10	95,2	3,7	1,1	5	70	51	95,3	3,5	1,2	
3	2,0	46	0,9	94,5	4,4	1,1	6	167	53,5	1,10	95,2	3,7	1,1

Однако в то время как при полимеризации под действием катализатора, приготовленного в присутствии мономера непосредственно перед опытом, при 6° получаются полностью растворимые полимеры, при полимеризации с заранее приготовленным без мономера катализатором образуются частично спиртовые полимеры (нерасторимая часть составляет 5–10%).

Выводы

- Показано, что процесс взаимодействия $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2$ и TiCl_4 в гептане проходит через ряд стадий с образованием различных комплексов.
- Обнаружено, что введение мономера на разных стадиях взаимодействия компонентов катализатора приводит к образованию различных по природе активных центров полимеризации.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
25 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **Б10**, 3, 1968.
- Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **185**, 1323, 1969.
- Т. К. Выдрина, Диссертация, 1970.
- А. Г. Азизов, Диссертация, 1970.
- D. M. Mason, S. P. Vengro, J. Phys. Chem., **60**, 622, 1956.

УДК 541.64:547.538.141

СИНТЕЗ ИОНИТОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ИОНОГЕННЫМИ ГРУППАМИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА ИТАКОНОВОЙ КИСЛОТЫ СО СТИРОЛОМ

М. А. Аскаров, Л. Н. Семенова, Б. Л. Гафуров

В работе изучен процесс сульфирования сополимера диэтилового эфира итаконовой кислоты (ДЭИК) со стиролом [1], позволивший синтезировать водорастворимый полиэлектролит регулярной структуры и содержащий различные ионогенные группы.

Сополимер стирола с ДЭИК получен сополимеризацией исходных мономеров в массе в присутствии перекиси бензоила при 70° , с содержанием в сополимере 53,3 мол.% стирола и 47,7 мол.% ДЭИК и характеристической вязкостью 0,28 дл/г в диметилформамиде (ДМФА). Растворимый в воде полиэлектролит синтезирован.