

ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. Woldrop, G. Kraus, Rubber Chem. and Technol., 42, 1155, 1969.
2. Эндрю, Ядерный магнитный резонанс, Изд-во иностр. лит., 1957.
3. Shizuro Fujisawa, Kunihiko Fujimoto, Rubber Chem. and Technol., 44, 1273, 1971.
4. З. И. Савельева, С. К. Ракова, В. И. Квливидзе, Н. Н. Лежнев, Высокомолек. соед., А14, 746, 1972.
5. В. И. Квливидзе, С. Г. Климанов, Н. Н. Лежнев, Высокомолек. соед., А9, 1924, 1967.
6. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Новосибирск, 1962.

УДК 541.64:547(315.2+25)

О РЕАКЦИЯХ ОГРАНИЧЕНИЯ РОСТА ЦЕПИ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ π -КРОТИЛНИКЕЛЬХЛОРИД — ЭТИЛАЛЮМИНИЙХЛОРИД

В. С. Бырихин, А. И. Каданцева

Ранее было показано [1], что при взаимодействии π -кротилникельхлорида (КНХ) с этиалюминийхлоридом (ЭАДХ) образуется катализитическая система, в присутствии которой бутадиен полимеризуется с высокой скоростью в гомогенных условиях. Получающийся при этом полимер содержит преимущественно звенья 1,4-цикса (~89%). Настоящая работа посвящена исследованию влияния условий полимеризации на молекулярные веса полибутадиена (ПБД), образующегося под действием данной катализитической системы.

Как видно из рис. 1, с ростом концентрации

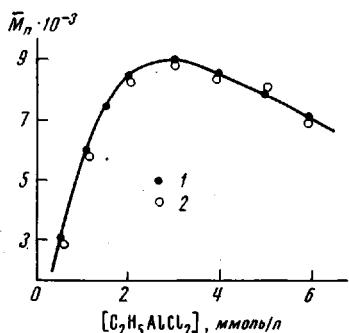


Рис. 1

Рис. 1. Вычисленная (1) и найденная (2) зависимости молекулярного веса от концентрации ЭАДХ при начальной концентрации бутадиена 1,2 моль/л, [КНХ] = 0,02 ммоль/л

Рис. 2. Зависимость молекулярного веса от концентрации бутадиена (1), [КНХ] (2) и глубины полимеризации (3):

1 — мольное соотношение ЭАДХ : КНХ = 100, [КНХ] = 0,02 ммоль/л; 2 — начальная концентрация бутадиена 1,2 моль/л, [ЭАДХ] = 2,2 ммоль/л; 3 — начальная концентрация ЭАДХ 2,2 моль/л, [КНХ] = 0,02 ммоль/л, бутадиена — 1,2 моль/л

ЭАДХ молекулярный вес ПБД вначале увеличивается (до соотношения $Al:Ni \leqslant 150$), а затем начинает уменьшаться. Молекулярный вес ПБД практически не зависит от концентрации КНХ, глубины полимеризации и пропорционален начальной концентрации бутадиена (рис. 2).

На основании кинетического анализа зависимости скорости полимеризации от концентрации компонентов катализатора в работе [1] было показано, что в данной полимеризационной системе образуются несколько

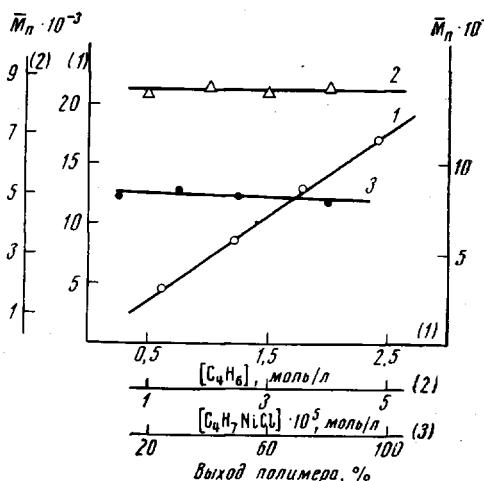
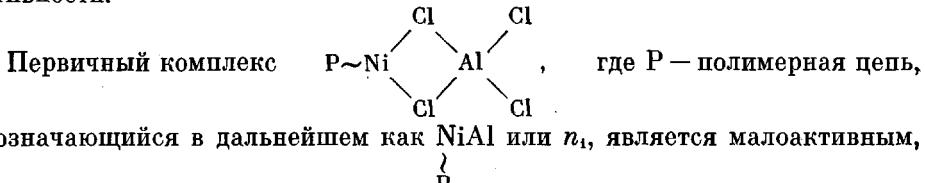


Рис. 2

комплексных соединений никеля, отличающихся по своей катализитической активности.



поскольку при низких концентрациях ЭАДХ процесс полимеризации характеризуется малой скоростью.

С увеличением концентрации ЭАДХ скорость полимеризации и молекулярный вес полимеров возрастают (до отношения $Al : Ni \leq 150$); это свидетельствует о превращении центра n_1 в активный комплекс n_2 по следующей схеме:



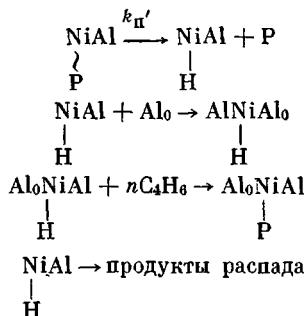
где $Al_0 = (RAlCl_2)_2$.

Поскольку при дальнейшем увеличении концентрации ЭАДХ ($Al : Ni > 150$) скорость полимеризации понижается, но процесс протекает со стационарной концентрацией активных центров, было сделано заключение, что падение скорости связано с уменьшением концентрации активных центров n_2 вследствие превращения их в неактивный комплекс n_3



Приведенная выше схема процесса полимеризации была подтверждена соответствующими кинетическими расчетами, в результате которых было выведено уравнение, позволяющее количественно описать зависимость скорости полимеризации от концентрации компонентов катализитической системы.

Увеличение молекулярного веса ПБД с ростом концентрации ЭАДХ (до отношения $Al : Ni < 150$), по-видимому, связано с тем, что в данной полимеризационной системе имеет место реакция передачи цепи с участием комплекса n_1 . Некоторое понижение концентрации активных центров во времени при низких концентрациях ЭАДХ свидетельствует о том, что параллельно с реакцией передачи цепи возможно также протекание реакции отрыва. В схематическом виде это может быть представлено следующим образом:



Из приведенной схемы следует, что при спонтанном отрыве полимерной цепи от комплекса n_1 возможно образование комплексного гидрида никеля, при взаимодействии которого с ЭАДХ и мономером происходит регенерация активного центра полимеризации n_2 . Однако возможно и необратимое разрушение комплекса, которое будет особенно заметно лишь при малых концентрациях ЭАДХ.

Понижение молекулярного веса полимеров при высоких концентрациях ЭАДХ ($\text{Al} : \text{Ni} > 150$) указывает на то, что неактивный комплекс n_3 также ответствен за протекание реакций передачи цепи. Однако реакции обрыва кинетической цепи на данном комплексе не имеют места, поскольку в этом случае концентрация активных центров полимеризации во времени должна уменьшаться. Механизм реакции передачи цепи с участием центра n_3 не ясен, но возможно он заключается в обмене полимерной цепи и алкила у атомов никеля и алюминия.

Исходя из изложенного выше, уравнение для степени полимеризации должно быть представлено следующим образом:

$$\bar{P}_n = \frac{v_p}{v_{\pi}' + v_{\pi}''} = \frac{k_p [n_2] [M]_0}{k_{\pi}' [n_1] + k_{\pi}'' [n_3]} \quad (3)$$

Так как из уравнений (1) и (2) следует, что $[n_1] = \frac{k_2}{k_1} \frac{[n_2]}{[\text{Al}]_0} = K' \frac{[n_2]}{[\text{Al}]_0}$;

$$[n_3] = \frac{k_3}{k_4} [n_2] [\text{Al}]_0 = K'' [n_2] [\text{Al}]_0, \text{ то}$$

$$\bar{P}_n = \frac{k_p [M]_0}{K' k_{\pi}' / [\text{Al}]_0 + K'' k_{\pi}'' / [\text{Al}]_0} = \frac{k_p [M]_0 [\text{Al}]_0}{K' k_{\pi}' + K'' k_{\pi}'' [\text{Al}]_0^2}$$

Приводя уравнение к виду, удобному для графического построения, получаем

$$\frac{[\text{Al}]_0}{\bar{P}_n} = \frac{K' k_{\pi}'}{k_p [M]_0} + \frac{K'' k_{\pi}'' [\text{Al}]_0^2}{k_p [M]_0}$$

Из рис. 3 видно, что экспериментальные данные по зависимости молекулярного веса образующегося ПБД от концентрации действительно хорошо укладываются на прямую в координатах

$\frac{[\text{Al}]_0}{\bar{P}_n}$, $[\text{Al}]_0^2$. Из тангенса угла наклона прямой и отрезка, отсекаемого ею на оси ординат, были вычислены константы передачи цепи

$$k_{\pi}' = 4,4 \text{ мин}^{-1}; k_{\pi}'' = 5,60 \text{ мин}^{-1} \quad (3)$$

При подстановке найденных значений констант в уравнение (3) получаем следующее выражение для степени полимеризации

$$\bar{P}_n = \frac{5,2 \cdot 10^3 [M]_0 \cdot [\text{Al}]_0}{10,8 \cdot 10^{-3} \cdot 4,4 + 7,70 \cdot 10^3 [\text{Al}]_0} \quad (4)$$

По уравнению (4) были рассчитаны значения степени полимеризации в зависимости от концентрации этилалюминийдихлорида при соответствующих $[M]_0$ и $[\text{Ni}]_0$. Полученные таким образом значения близки к экспериментально найденным величинам (рис. 1).

Таким образом, представления о существовании в данной полимеризационной системе нескольких комплексных соединений позволяют объяснить сложную картину влияния концентраций компонентов катализатора как на скорость полимеризации, так и на молекулярные веса образующегося полибутилдиэтилалюминия.

Методика эксперимента

Полимеризацию проводили по методике [2]. Среднечисленные молекулярные веса ПБД определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации в бензоле при $30 \pm 0,01^\circ$.

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

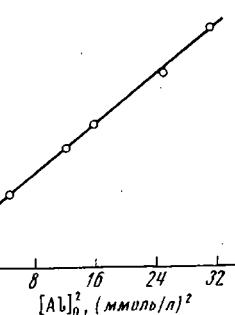


Рис. 3. Зависимость $[\text{Al}]_0 / \bar{P}_n$ от $[\text{Al}]_0^2$. Условия полимеризации см. рис. 1

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Каданцева, В. С. Бырихин, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., A14, 2668, 1972.
2. В. С. Бырихин, В. А. Тверской, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 180, 1143, 1968.

Поступила в редакцию
19 IX 1973