

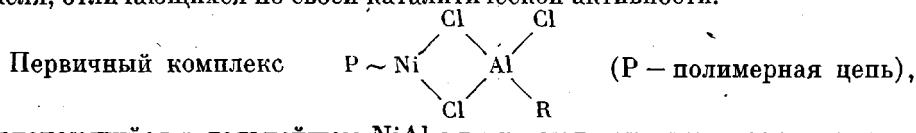
УДК 541.64:547(315.3+25)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА  
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ  
 $\pi$ -КРОТИЛНИКЕЛЬХЛОРИД — ЭТИЛАЛЮМИНИЙ-  
ДИХЛОРИД — ЭТИЛБОРДИФТОРИД**

*B: С. Бырихин, А. И. Каданиева,*

При введении небольших добавок этилбордифторида в катализическую систему  $\pi$ -кротилникельхлорид — этиалюминийдихлорид установлен факт увеличения скорости полимеризации бутадиена и молекулярного веса образующегося полимера при повышении содержания 1,4-циклоизопентенов до 98%. Изучены некоторые кинетические закономерности полимеризации бутадиена под влиянием катализической системы, содержащей этилбордифторид. Выведено уравнение зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации компонентов полимеризационной системы, исходя из представления о равновесной природе комплексных соединений, образующихся в рассмотренной системе, которое находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Ранее было показано [1], что в присутствии катализической системы, состоящей из  $\pi$ -кротилникельхлорида (КНХ) в сочетании с этиалюминийдихлоридом (ЭАДХ) с высокой скоростью образуется низкомолекулярный полибутадиен с содержанием 1,4-циклоизопентенов до 89%. На основании кинетического анализа зависимости скорости полимеризации от концентрации компонентов данной катализической системы было установлено, что в полимеризационной системе образуется несколько комплексных соединений никеля, отличающихся по своей катализической активности.



обозначающийся в дальнейшем  $NiAl$  или  $n_1$ , мало активен, поскольку при



низких концентрациях ЭАДХ процесс полимеризации характеризуется малой скоростью. С увеличением концентрации ЭАДХ скорость полимеризации и молекулярный вес полимеров возрастают (до отношения  $Al:Ni < 150$ ), что свидетельствует о превращении центра  $n_1$  в активный комплекс  $n_2 AlNi(Al)$ , где  $(Al) = R_2Al_2Cl_4$ .



При дальнейшем увеличении концентрации ЭАДХ ( $Al:Ni > 150$ ) скорость полимеризации понижается. Это связано с превращением активных центров  $n_2$  в неактивный комплекс  $n_3 AlNi(Al)$ . Известно [2, 3], что обра-



зование высокомолекулярного 1,4-циклоизопентадиена в присутствии растворимых солей никеля имеет место, когда в полимеризационную систему, наряду с алюминийорганическим соединением типа триалкилалюминий, вводится небольшое количество эфирата трехфтористого бора. Так как при

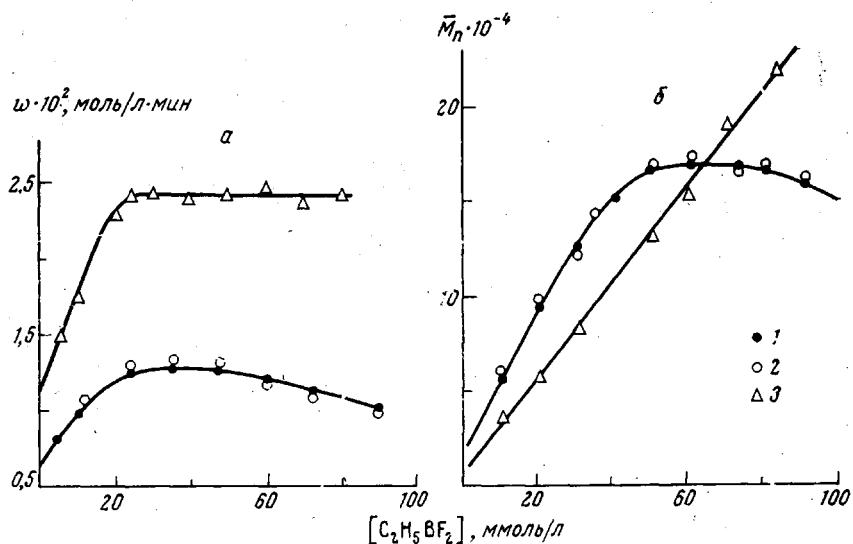


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации (а) и молекулярного веса полибутадиена (б) от концентрации ЭБДФ при 25°

Здесь и на рис. 3 и 5 начальные концентрации  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NiCl} = 0,02$  ммоль/л, бутадиена — 1,2 ммоль/л, концентрация  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ , ммоль/л: 1 — 0,6; 2 — 2,3; 3 — рассчитанные; 2 — экспериментальные точки

реакции  $\text{BF}_3$  с  $\text{R}_3\text{Al}$  происходит образование алкильных соединений бора [4], то было изучено влияние этилборидфторида (ЭБДФ) на полимеризацию бутадиена в присутствии КНХ в сочетании с ЭАДХ. Оказалось, что введение небольших количеств ЭБДФ приводит к увеличению скорости полимеризации и молекулярного веса образующегося полибутадиена, содержание 1,4-циклоизопропеновых звеньев при этом также возрастает (~98%). Было установлено, что характер зависимости скорости полимеризации и молекулярных весов от концентрации ЭБДФ при постоянной концентрации КНХ и мономера изменяется от концентрации ЭАДХ (рис. 1). В том случае, когда  $[\text{Al}] = 0,6$  ммоль/л, с увеличением содержания ЭБДФ в полимеризационной системе как скорость полимеризации, так и молекулярные веса образующихся полимеров вначале возрастают, а затем, достигнув некоторого максимального значения, снижаются. В случае же, когда  $[\text{Al}] = 2,3$  ммоль/л, с ростом концентрации ЭБДФ скорость процесса полимеризации после достижения максимального значения изменяется мало, в то время как молекулярные веса непрерывно возрастают в исследованном интервале концентраций ЭБДФ (от 2 до 90 ммоль/л).

Очевидно, что сложный характер полученных зависимостей связан с тем фактом, что в данных полимеризационных системах наряду с комплексами  $n_1, n_2, n_3$  [1] могут реализоваться также комплексы, содержащие

бор  $\text{AlNiB}, \text{BNiAl}$  и т. д., где  $\text{B} = \text{C}_2\text{H}_5\text{BF}_2$ . Образование комплексов типа



$\text{NiB}$  представляется маловероятным, так как в присутствии системы

$\begin{array}{c} \text{P} \\ | \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{NiCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{BF}_2 \end{array}$ , в отличие от опытов с использованием  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ , процесс полимеризации протекает с очень малой скоростью.

Скорость полимеризации пропорциональна концентрации КНХ и бутадиена в первой степени (рис. 2). Опыты по глубокой полимеризации показали, что процесс протекает с постоянной концентрацией активных центров. Из уравнения, выведенного в работе [1], следует, что при полимеризации бутадиена под влиянием КНХ в сочетании с ЭАДХ в том слу-

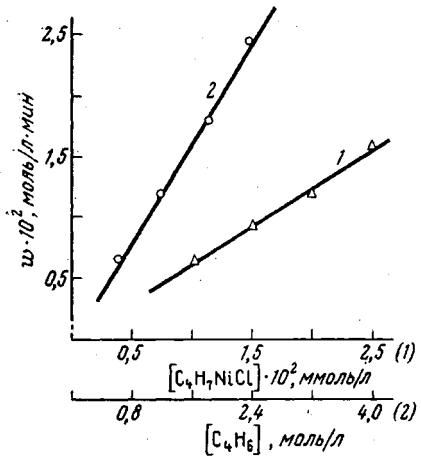


Рис. 2

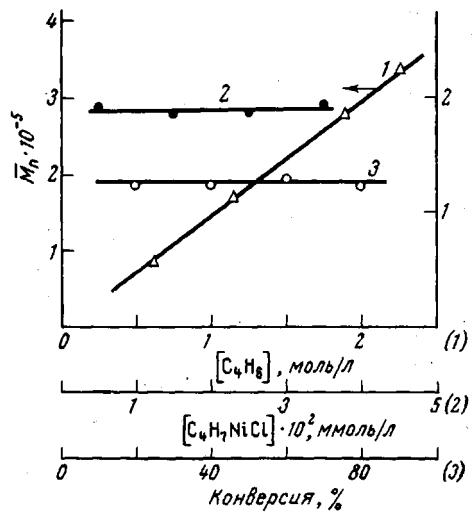


Рис. 4

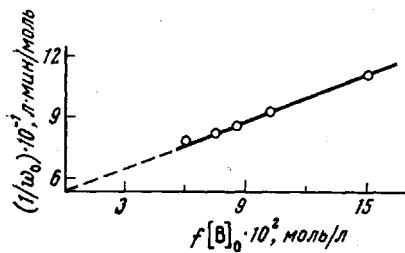


Рис. 3

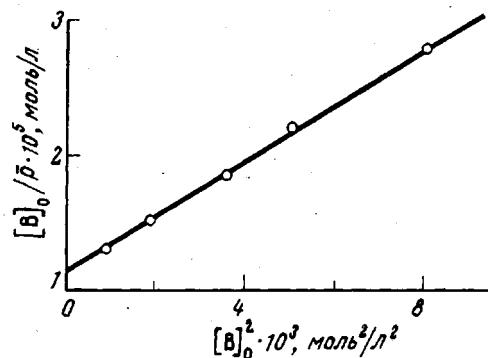


Рис. 5

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от концентрации бутадиена (1) и КНХ (2) при 25°

1 — начальные концентрации КНХ — 0,02, ЭАДХ — 0,6 и ЭБДФ — 48 ммоль/л; 2 — мольное отношение  $C_2H_5BF_3 : C_2H_5AlCl_2 = 30$ , концентрация бутадиена — 1,2 моль/л

Рис. 3. Зависимость  $1/w_0$  от  $f[B]_0$

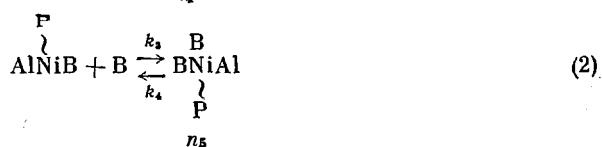
Рис. 4. Зависимость молекулярного веса полибутадиена от концентрации бутадиена (1), КНХ (2), глубины полимеризации (3)

Начальные концентрации ЭБДФ — 48 и ЭАДХ — 0,6, КНХ — 0,02 ммоль/л (1, 3) и бутадиена — 1,2 моль/л (2, 3)

Рис. 5. Зависимость  $[B]_0 / P$  от  $[B]_0^2$

чае, когда  $[Al] \leq 0,6$  моль/л, большая часть исходного количества никеля находится в форме малоактивного комплекса  $n_1$ .

При взаимодействии его с ЭБДФ может образоваться несколько комплексных соединений по следующей схеме:



Комплексное соединение  $n_5$  характеризуется малой активностью и отвечает за протекание реакции передачи цепи, поскольку при больших концентрациях ЭБДФ скорость полимеризации и молекулярный вес полибутадиена падают. Таким образом, активным центром процесса полимеризации является комплекс  $n_4$ , и уравнение для начальной скорости полимеризации может быть представлено как

$$w_0 = k_p [n_4][M]_0 \quad (3)$$

Из схемы процесса полимеризации (реакции (1) и (2)) следует, что

$$[Ni]_0 = [n_1] + [n_4] + [n_5] \quad (4)$$

$$[n_4] = \frac{k_2}{k_1} \frac{[n_4]}{[B]} = K' \frac{[n_4]}{[B]} ; \quad [n_5] = \frac{k_3}{k_4} [n_4][B] = K'' [n_4][B],$$

где  $K' = k_2/k_1$  и  $K'' = k_3/k_4$ . Так как в общем случае  $[C_2H_5BF_2]_0 \gg [Ni]_0$  и  $[C_2H_5AlCl_2]_0 \gg [Ni]_0$ , то количеством  $RBf_2$  и  $RAlCl_2$ , входящими в состав комплексов  $n_1$ ,  $n_4$  и  $n_5$ , можно пренебречь и считать, что  $[B]$  и  $[Al]$  равны начальной концентрации ЭБДФ и ЭАДХ. Заменяя в уравнении материального баланса  $[n_1]$  и  $[n_5]$  на  $[n_4]$ , находим зависимость концентрации активных центров полимеризации от соотношения компонентов катализитической системы

$$[n_i] = \frac{[Ni]_o}{1 + K'/[B]_o + K''/[B]_o} \quad (5)$$

Подставив найденное значение в уравнение начальной скорости полимеризации, получаем

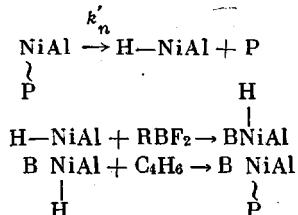
$$w_0 = \frac{k_p[M]_0[Ni]_0}{1+K'/[B]_0+K''/[B]_0} \quad (6)$$

Из экспериментально установленного равенства скоростей при концентрациях ЭБДФ=12 и 72 ммол/л было найдено, что  $K' = 0,85 \cdot 10^{-3} K''$ . В таком случае уравнение (6) может быть записано в виде

$$\frac{1}{w_0} = \frac{1}{k_p[M]_0[Ni]_0} + \frac{K''}{k_p[M]_0[Ni]_0} \cdot \frac{0,85 \cdot 10^{-3} + [B]_0^2}{[B]_0}$$

т. е.  $1/w_0 = f[B]_0$  и графически изображается прямой (рис. 3). Из отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, и тангенса угла наклона ее к оси абсцисс были определены значения  $k_p$  и  $K''$ , которые оказались равными  $0,79 \cdot 10^3 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$  и  $7,66 \text{ л/моль}$  соответственно;  $K' = 6,51 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ . После подстановки найденных величин в уравнение (6) были получены значения начальной скорости полимеризации при различных концентрациях  $\text{RBF}_2$ , которые оказались в хорошем согласии с экспериментальными данными (рис. 1). Было показано, что молекулярный вес образующегося полибутадиена увеличивается пропорционально концентрации бутадиена в первой степени и практически не зависит от концентрации  $\text{KHX}$  и глубины полимеризации (рис. 4).

Рассмотрение экспериментального материала приводит к выводу, что комплексные соединения  $n_1$  и  $n_5$  нестабильны и ответственны за протекание реакций передачи цепи. В схематическом виде реакции передачи цепи, имеющие место в полимеризационной системе, можно записать 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  $\text{RBF}_2$  и мономером происходит регенерация активного центра полимеризации  $n_4$ . Механизм передачи цепи с участием центра  $n_5$ , вероятно, связан с обменом полимерной цепочки и алкила у атомов никеля и алюминия.

Уравнение средней степени полимеризации, соответствующее рассматриваемой схеме процесса полимеризации, имеет следующий вид:

$$\bar{P} = \frac{k_p[M]_0[B]_0}{K_n' K' + K_n'' K'' [B]_0^2}, \quad (7)$$

где  $K_n'$  — константа спонтанного отрыва полимерной цепи от комплекса  $n_1$ , а  $K_n''$  — от комплекса  $n_5$ . При преобразовании уравнения (7) в вид, удобный для графического построения, получаем

$$\frac{[B]_0}{\bar{P}} = \frac{K_n' K'}{k_p[M]_0} + \frac{K_n'' K'' [B]_0^2}{k_p[M]_0}$$

Так как зависимость  $[B]_0/\bar{P}$  от  $[B]_0^2$ , построенная по экспериментальным значениям  $\text{RBF}_2$  и  $\bar{P}$ , действительно является линейной (рис. 5), можно найти числовые значения констант  $K_n'$  и  $K_n''$ . Было вычислено, что  $K_n' = 1,66$ , а  $K_n'' = 0,254 \text{ мин}^{-1}$ . Необходимо отметить, что уравнения (6) и (7) справедливы лишь при малых концентрациях  $\text{RAlCl}_2 < 1,0 \text{ ммол}/\text{л}$ . В случае, когда  $[\text{Al}] = 2,3 \text{ ммол}/\text{л}$ , соотношение  $n_1 : n_2 : n_3 = 4,5 : 1 : 3$ . Следовательно, для этих условий при составлении схемы процесса полимеризации нужно учитывать также процессы, протекающие с участием центров  $n_2$  и  $n_3$ , что затрудняет математическую обработку экспериментальных данных. Сравнивая найденные значения констант, можно констатировать следующее: константа скорости роста на активных центрах, содержащих бор ( $n_4$ ), несколько ниже значения соответствующей константы для  $n_2$ . Однако при введении в полимеризационную систему  $\text{RBF}_2$  происходит возрастание скорости полимеризации в основном за счет снижения концентрации малоактивных центров  $n_1$ , которые превращаются в активные центры  $n_4$ . В то же время возникновение неактивных комплексов  $n_5$  по сравнению с аналогичным комплексом  $n_3$  происходит очень медленно, так как константа равновесия в первом случае равна 7,66, тогда как для  $n_3 = 1,36 \cdot 10^3 \text{ л/моль}$  [1]. Очевидно, этими же соображениями объясняется и возрастание молекулярного веса полимеров при переходе от катализической системы  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NiCl} + \text{RAlCl}_2$  к системе, содержащей  $\text{RBF}_2$ . Следует отметить, что определенный вклад в увеличение молекулярного веса вносит тот факт, что константа передачи цепи для центров  $n_5$  примерно на порядок ниже, чем для  $n_3$ . Методика эксперимента приведена в работе [1].

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

Поступила в редакцию  
28 XII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Каданцева, В. С. Бырихин, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., A14, 2668, 1972.
2. Яп. пат. 13072, 1965.
3. Пат. ФРГ 1209752, 1966.
4. А. Н. Несмеянов, Р. А. Соколик, Методы элементоорганической химии, «Наука», 1964, стр. 73.