

5. С. Н. Журков, В. А. Закревский, В. Е. Корсуков, В. С. Куксенко, Физика твердого тела, 13, 1680, 1972.  
 6. S. N. Zhurkov, V. E. Korsukov, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 385, 1974.  
 7. A. E. Tshmel, V. I. Vettegren, Spectrochim. acta, A29, 1681, 1973.  
 8. А. Л. Гольденберг, Л. И. Тарутина, Г. П. Фрадкина, Сб. Молекулярная спектроскопия, Изд-во ЛГУ, 1960, стр. 118.  
 9. С. И. Велиев, В. Е. Корсуков, В. И. Веттегрен, Л. Ф. Шалаева, И. И. Новак, Механика полимеров, 1971, 387.  
 10. С. Н. Журков, В. Е. Корсуков, Физика твердого тела, 15, 2071, 1973.  
 11. F. M. Rugg, T. T. Smith, R. C. Bacon, J. Polymer Sci., 13, 535, 1954.

УДК 541(64+127):547.315.2

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ЦЕНТРОВ РОСТА И КОНСТАНТЫ  
СКОРОСТИ РОСТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА  
НА КАТАЛИЗАТОРЕ, ПОЛУЧЕННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ  
*бис- $\pi$ -АЛЛИЛНИКЕЛЯ С СИЛИКАГЕЛЕМ***

**Ю. И. Ермаков, В. А. Захаров, Ю. П. Грабовский,  
Г. Д. Букатов, Н. Б. Чумяевский**

При взаимодействии  $Ni(\pi-C_3H_5)_2$  с поверхностными гидроксильными группами силикагеля происходит образование поверхностных  $\pi$ -аллильных комплексов никеля [1], которые вызывают 1,4-чис-полимеризацию бутадиена [2]. Для понимания механизма действия этих катализаторов существенно знать число центров роста и их реакционную способность. В данной работе приводятся результаты определения этих величин при полимеризации бутадиена на катализаторе  $Ni(\pi-C_3H_5)_2 + SiO_2$ , полученные методом радиоактивных ингибиторов.

Катализатор готовили по методике, описанной в работе [2]. Концентрация никеля на носителе составляла 0,5–0,65 вес.%. Подготовку реагентов для полимеризации (бензол, бутадиен) проводили по методикам, описанным в работе [3]. Ранее нами было установлено [4], что скорость полимеризации бутадиена на исследуемом катализаторе постоянна во времени и пропорциональна концентрации катализатора и мономера. В данной работе полимеризацию проводили в ампулах при перемешивании. Катализатор после полимеризации отделяли фильтрованием. Подготовка радиоактивных препаратов, методика обрыва полимеризации, измерение радиоактивности пленки полимера, а также расчет концентрации центров роста и константы скорости роста были аналогичны описанным в работе [5].

Для определения числа центров роста при каталитической полимеризации олефинов и диенов методом радиоактивных ингибиторов использовали спирты,  $^{14}CO$ ,  $^{14}CO_2$  [5–9]. Нами было проверено ингибирующее действие ряда соединений (табл. 1). Фосфин, метанол и окись углерода оказались наиболее эффективными ингибиторами при полимеризации бутадиена на данном катализаторе. Результаты определения радиоактивности полимера при использовании меченого метанола и  $^{14}CO$  приведены в табл. 2. Радиоактивный полимер получали введением метанола, меченного  $^{14}C$  в алкосильной группе, и  $^{14}CO$ . Тритий OH-группы при введении  $CH_3OT$  не попадает в полимер. Взаимодействие спирта с активными центрами протекает не обычным путем. Тем не менее этот результат аналогичен, описанному ранее при полимеризации бутадиена под влиянием комплексных катализаторов на основе соединений кобальта [8].

В том случае, если полимеризация сначала прекращалась введением фосфина, то последующее введение  $^{14}CO$  и  $^{14}CH_3OH$  не приводило к образованию радиоактивного полимера. Этот результат служит подтверждением того, что радиоактивность в полимере появляется при взаимодействии растущих полимерных молекул с ингибиторами, а не связана с какими-либо побочными взаимодействиями ингибиторов с неактивным полимером.

Таблица 1

Эффективность действия различных ингибиторов при полимеризации бутадиена  
(Катализатор —  $\text{Ni}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{+SiO}_2$ , 45°,  $[\text{C}_4\text{H}_6]=2,5$  моль/л,  
 $[\text{Ni}] \approx 1$  ммол/л)

Ингибитор	Мольное соотношение ингибитор : Ni	$\bar{v}$ * (до введения ингибитора)	$\bar{v}$ ** (после введения ингибитора)
		моль $\text{C}_4\text{H}_6$ /моль Ni·сек	
CO	20,0	0,6	0,018
$\text{CH}_3\text{OH}$	40,0	0,6	0,018
$\text{CO}_2$	45,0	0,6	0,300
$\text{SO}_2$	80,0	0,6	0,240
$\text{PH}_3$	0,6	0,6	0

\* Время полимеризации 20 мин. \*\* Оценена по приросту полимера за 3 часа после введения ингибитора.

Таблица 2

Данные о радиоактивности полибутадиена, полученного при обрыве полимеризации различными ингибиторами (условия см. табл. 1)

Ингибитор	Удельная радиоактивность ингибиторов, мкюри/моль	Радиоактивность пленки полимера, имп/сек	Число меченых полимерных молекул, моль/моль Ni
$\text{CH}_3\text{OT}$	2680	*	—
$^{14}\text{CH}_3\text{OH}$	592	68	$8,5 \cdot 10^{-2}$
$^{14}\text{CO}$	100	15	$12,5 \cdot 10^{-2}$
$\text{PH}_3 + ^{14}\text{CH}_3\text{OH}$	592	*	—
$\text{PH}_3 + ^{14}\text{CO}$	100	*	—

\* Уровень фона для использованного метода счета составлял 0,3—0,6 имп/сек.

Отметим, что введение фосфина полностью прекращает полимеризацию при соотношении фосфин : Ni = 0,6. Ингибирующее действие фосфина в реакции полимеризации олефинов связывают с хемосорбцией его на активных центрах без разрушения металл-углеродной связи [6]. В случае полимеризации бутадиена фосфин, по-видимому, вытесняет растущую полимерную цепь аналогично тому, как происходит вытеснение аллильных лигандов при взаимодействии различных фосфинов с бис- $\pi$ -аллилникелем [10]. Поэтому последующее введение ингибиторов  $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$  и  $^{14}\text{CO}$  не приводит к появлению метки в полимере. С использованием  $^{14}\text{CO}$  было определено число растущих полимерных молекул при изменении ряда условий обрыва полимеризации (табл. 3).

Значения  $C_p$  и  $k_p$  не зависят от концентрации  $^{14}\text{CO}$ , времени выдержки окиси углерода в реакционной среде и выхода полимера. Некоторое завышение числа меченых полимерных молекул (и, следовательно, понижение расчетного значения  $k_p$ ), наблюдающееся при длительном (50 час.) времени взаимодействия с катализатором, может быть обусловлено медленным встраиванием бутадиена по Ni-CO-связи с последующим встраиванием еще одной молекулы  $^{14}\text{CO}$ . Согласно данным табл. 3, только 10—15% атомов никеля связаны с растущими молекулами полимера,  $k_p \approx 1,5$  л/моль·сек. Низкое значение числа центров роста по сравнению с общим содержанием никеля в катализаторе связано, по нашему мнению, с неоднородностью свойств поверхностных металлоорганических комплексов никеля, в результате чего только часть их принимает участие в процессе полимеризации.

Таблица 3

Определение числа меченых полимерных цепей  $C_p$  с использованием  $^{14}\text{CO}$  как ингибитора (условия см. табл. 1)

Время выдержки $^{14}\text{CO}$ в реакционной среде, часы	Мольное отношение $^{14}\text{CO}/\text{Ni}$	Выход полимера к моменту введения ингибитора, г	$C_p \cdot 10^2$ , моль/моль	$k_p$ , л/моль·сек
1,0	13,5	0,56	12,5	1,4
1,0	13,8	0,89	10,5	1,7
3,0	6,3	0,56	14,3	1,3
50,0	47,0	0,59	26,8	0,7

Найденное значение концентрации центров роста для катализатора  $\text{Ni}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2 + \text{SiO}_2$  (активность при  $45^\circ$  и концентрации мономера 2,5 моль/л составляет более 2000 молей  $\text{C}_4\text{H}_6$  на моль Ni в час) сопоставимо с концентрацией активных центров, найденной для системы  $\text{Ni}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2 + \text{CCl}_3\text{COOH}$  [9] (активность системы при  $20^\circ$  и той же концентрации мономера составляет 90 моль  $\text{C}_4\text{H}_6$  на моль Ni в час). Сравнивая общую активность указанных катализитических систем, можно сделать вывод о более высокой реакционной способности активных центров, расположенных на поверхности силикагеля.

Институт катализа СО АН СССР

Поступила в редакцию  
30 IX 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ю. И. Ермаков, Б. Н. Кузнецов, Л. Г. Каракчев, С. С. Дербенева, Кинетика и катализ, 14, 709, 1973.
- Ю. И. Ермаков, А. М. Лазуткин, Э. А. Демин, Ю. П. Грабовский, В. А. Захаров, Кинетика и катализ, 13, 1422, 1972.
- А. М. Лазуткин, В. А. Ващекевич, С. С. Медведев, В. Н. Васильева, Докл. АН СССР, 175, 859, 1967.
- Yu. I. Yermakov, Yu. P. Grabovskii, A. M. Lazutkin, Reaction Kinetics and Catalysis Lett., 1, 345, 1974.
- В. А. Захаров, Диссертация, 1969.
- В. А. Захаров, Г. Д. Букатов, Ю. И. Ермаков, Э. А. Демин, Докл. АН СССР, 207, 857, 1972.
- P. Bourdauducq, F. Dawans, J. Polymer Sci., 10, A-1, 2527, 1972.
- Л. С. Бреслер, Е. Н. Кропачева, И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов, Докл. АН СССР, 159, 365, 1964.
- В. М. Горелик, О. П. Паренаго, В. М. Фролов, Б. А. Долгоплоск, Кинетика и катализ, 14, 1446, 1973.
- W. Keim, Dissertation, 1963.

УДК 541.64:668.317.532.72

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТУДНЕЙ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ДИФФУЗИИ

Мохамед Салама Мохамед,  
А. А. Абрамзон, И. Я. Гуревич

В настоящее время большинство исследователей [1–10] придерживается точки зрения, что студнеобразные свойства обусловливаются сетчатой структурой полимера в растворе, образующей трехмерный каркас, придающий системе эластические и упругие свойства. Однако количественные характеристики этих сетчатых структур исследованы слабо. В частности, далеко не полностью выяснены вопросы геометрии структур (размер ячеек между цепями полимера), среднее расстояние между цепями, числа и