

где d_m и d_p — удельный вес мономера и полимера, V_0 — начальный объем системы, M — молекулярная масса мономера; $(dV/dt)_{t \rightarrow 0}$ определяли графически по начальному наклону касательной к кинетической кривой $V = f(t)$.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию:
2 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Aoki, I. Harita, I. Tanaka, H. Mandai, T. Otsu, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2585, 1968.
2. T. Kagiya, I. Sumida, T. Inoue, Polymer J., 1, 312, 1970.
3. B. A. Пономаренко, А. Н. Хомутов, С. И. Ильченко, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 454.
4. B. A. Пономаренко, А. М. Хомутов, С. И. Ильченко, А. В. Игнатенко, Высокомолек. соед., A13, 1546, 1971.
5. M. Okada, J. Yamashita, J. Ishii, J. Chem. Soc. Japan., Industr. Chem. Sec., 68, 546, 1965.
6. H. M. Геллер, B. A. Кропачев, Высокомолек. соед., B16, 103, 1974.
7. B. A. Пономаренко, А. М. Хомутов, С. И. Ильченко, А. В. Игнатенко, Н. Н. Хомутов, Высокомолек. соед., A13, 1551, 1971.
8. Н. В. Птицына, К. С. Казанский, И. В. Кумпаненко, Г. И. Банзырев, Высокомолек. соед., A14, 403, 1972.
9. К. С. Казанский, Диссертация, 1965.
10. B. A. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, «Химия», 1967.
11. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Ростовского гос. ун-та, 1966.
12. В. И. Словецкий, А. А. Файнзильберг, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1488.
13. А. Н. Шупик, Н. В. Птицына, К. И. Замараев, К. С. Казанский, Докл. АН СССР, 201, 1158, 1971.
14. А. А. Соловьев, К. С. Казанский, Высокомолек. соед., A16, 595, 1974.
15. К. С. Казанский, Г. И. Банзырев, С. Г. Энтелис, Докл. АН СССР, 155, 132, 1964.

УДК 541 (64 + 127) : 547 (514.71 + 256.2)

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОПЕНТЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАСТВОРИМОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{WCl}_6 - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} - (\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{AlCl}_3 - n$

B. A. Ходжемиров, B. A. Евдокимова, B. M. Чередниченко

Полимеризация циклоолефинов с раскрытием кольца привлекает в последнее время пристальное внимание исследователей, так как позволяет получать ряд новых синтетических материалов на основе *цис*- и *транс*-полиалкениленов. Несмотря на сравнительно большое количество работ в этой области, большинство из них носит описательный характер, а исследований, посвященных кинетике этого интересного процесса, практически нет.

В наших предыдущих сообщениях [1, 2] указано, что в случае полимеризации цикlopентена с раскрытием кольца под действием катализитической системы $\text{WCl}_6 - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} - (\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{AlCl}_3 - n$ растворимые катализаторы образуются при мольном соотношении фенол/ $\text{WCl}_6 = 5 - 10$, причем в сравнимых условиях более активные системы дает применение $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$. В настоящей работе мы изучили некоторые кинетические закономерности полимеризации цикlopентена под действием растворимого катализатора $\text{WCl}_6 - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ при мольном соотношении фенол/ $\text{WCl}_6 = 5$.

Характеристики исходных веществ и способы их очистки приведены в работе [2]. Полимеризацию циклопентена изучали дилатометрическим методом в толуоле. Электронные спектры поглощения реакционной смеси снимали на двухлучевом спектрофотометре «Perkin-Elmer-450» в кварцевых кюветах толщиной 0,1 см. Заполнение кювет проводили в вакууме, в качестве растворителя использовали толуол.

Катализатор готовили путем предварительного выдерживания WCl_6 с пятикратным мольным избытком фенола в толуольном растворе при комнатной температуре в течение 30 мин. После удаления всех летучих продуктов реакции к полученному феноксихлориду вольфрама добавляли циклопентен, а затем раствор алюминийорганического соединения. Для получения более воспроизводимых результатов была приготовлена большая партия феноксихлорида вольфрама, которую использовали для всей серии экспериментов.

Основные кинетические закономерности полимеризации циклопентена под действием системы $WCl_6-C_6H_5OH-C_2H_5AlCl_2$ изучали при 10°. Наиболее активные катализаторы образуются при мольном соотношении $Al/W = 1-4$ (рис. 1), однако стабильность этих систем во времени далеко не одинакова. Если при соотношении $Al/W = 1-2$ катализатор сохраняет активность до момента достижения равновесной конверсии мономера, то при трех- и четырехкратном избытке $C_2H_5AlCl_2$ система, активная в начале полимеризации, довольно быстроdezактивируется в ходе процесса, не достигая равновесия. Это, видимо, обусловлено более глубокими процессами восстановления соединения переходного металла, протекающими в реакционной смеси при наличии значительных избытков алюминийорганического соединения. При недостатке $C_2H_5AlCl_2$, например, при $Al/W = 0,5$ (рис. 1) образуется менее активная и тоже недостаточно стабильная во времени катализитическая система.

Дальнейшее изучение кинетики полимеризации циклопентена проводили при мольном соотношении $Al/W = 1,0$. Общий вид полученных кинетических кривых приведен на рис. 2. Во всех изученных случаях наблюдается небольшой нестационарный участок (примерно 2—4 мин.), обусловленный, по всей вероятности, протеканием реакции между компонентами катализатора. В дальнейшем практически до полной конверсии мономера процесс протекает в стационарных условиях.

Известно, что полимеризация циклопентена является равновесным процессом. Полученные нами значения равновесной концентрации мономера при 5—20° в пределах 1—3% совпадают с величинами M_p , приведенными в работе [3].

В координатах $\lg [(M_0 - M_p)/(M - M_p)]$ — время, где M_0 — исходная, M_p — равновесная при данной температуре и M — текущая концентрации мономера, полученные кинетические кривые представляют собой прямые линии, что свидетельствует о пропорциональной зависимости скорости полимеризации от концентрации циклопентена. Первый порядок процесса по мономеру сохраняется вплоть до 90—98%-ной конверсии циклопентена (рис. 2, кривые 3, 4).

Скорость полимеризации циклопентена пропорциональна концентрации WCl_6 (рис. 3). Таким образом, скорость процесса в данном случае подчиняется уравнению

$$-\frac{dM}{dt} = k [C_0] \cdot [M_{\text{эф}}],$$

где k — эффективная константа скорости полимеризации циклопентена, $[C_0]$ — концентрация WCl_6 , $[M_{\text{эф}}]$ — эффективная концентрация мономера, равная $M - M_p$. На основании полученных данных константа скорости полимеризации циклопентена при 10° составляет 40,1 л/моль·мин (рис. 3). Энергия активации процесса в интервале температур 5—20° равна 10,8 ккал/моль.

Из работы [4] известно, что молекулярная масса полимера при полимеризации циклопентена падает в ходе процесса. На рис. 4 приведено изменение характеристической вязкости (толуол, 30°) полипентенилена в ходе

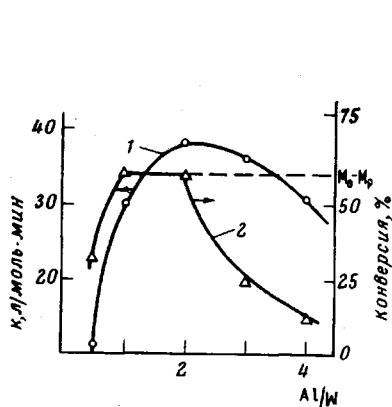


Рис. 1

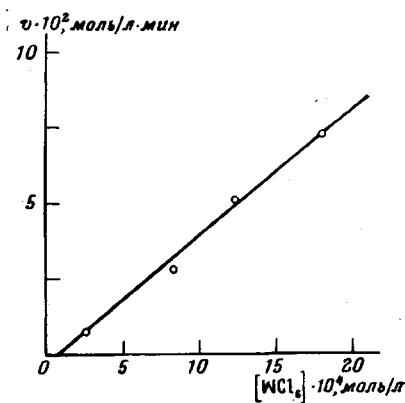


Рис. 3

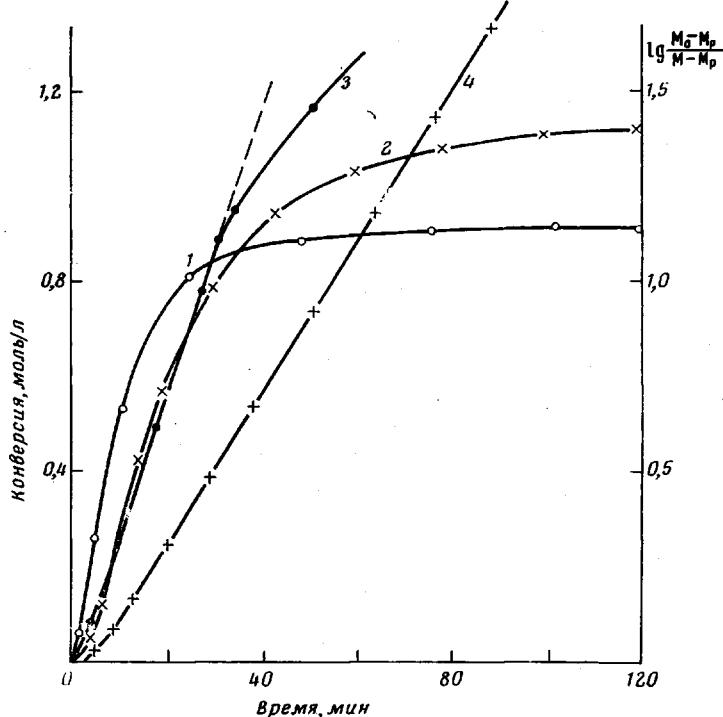


Рис. 2

Рис. 1. Влияние мольного соотношения Al/W на скорость процесса (1) и конверсию (2) при полимеризации циклопентена под действием $WCl_6 - C_6H_5OH - C_2H_5AlCl_2$. Фенол/W = 5,0; $[M_0] = 1,6$ моль/л; $M_0/W = 2000$; время полимеризации 2 часа

Рис. 2. Зависимость конверсии (1, 2) и $\lg [(M_0 - M_p)/(M - M_p)]$ (3, 4) от времени при полимеризации циклопентена в присутствии системы $WCl_6 - C_6H_5OH - C_2H_5AlCl_2$; Al/W = 1,0; $[M_0] = 1,6$ моль/л (1, 3); $M_0/W = 1000$; $[M_0] = 1,8$ моль/л (2, 4); $M_0/W = 2000$

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации циклопентена от концентрации WCl_6 ; $[M_0] = 1,7$ моль/л

полимеризации. На ранних стадиях процесса молекулярная масса полимера возрастает (примерно до 5—10% конверсии), затем после достижения максимального значения начинает постепенно понижаться. Распад образовавшихся макромолекул на активном катализаторе начинается, вероят-

но, сразу же после начала полимеризации и появления в реакционной смеси полимера. Однако уменьшение молекулярной массы полимера ощущается только после значительного исчерпания мономера (рис. 4).

Все приведенные выше закономерности установлены для случая, когда катализатор готовили в присутствии мономера. Порядок введения компонентов катализатора и мономера в зону реакции имеет существенное влияние на активность и стабильность образующихся каталитических систем. Например, если вышеуказанный катализатор готовить в отсутствие мономера, то уже после 3 мин. старения системы при 10° скорость процесса уменьшается примерно в 2 раза, и система не достигает равновесия из-за дезактивации катализатора.

По данным электронных спектров поглощения после смешения эквимольных количеств $C_2H_5AlCl_2$ с полученным феноксихлоридом вольфрама

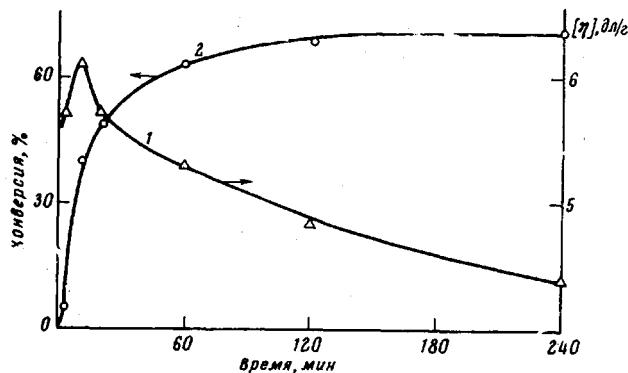


Рис. 4. Изменение $[\eta]$ полимера (1) и конверсии мономера (2) в ходе процесса. $[M_0] = 3,8$ моль/л; $M_0/W = 1000$; $Al/W = 1,0$

основной максимум поглощения последнего (400 нм), обусловленный наличием феноксигрупп у атома переходного металла, заметно ослабевает и сдвигается в сторону $385-390\text{ нм}$. При этом уменьшение оптической плотности существенно превышает простое разбавление смеси. Следовательно, можно полагать, что в результате взаимодействия часть феноксигрупп переходит от атома вольфрама к атому алюминия. При двухкратном избытке $C_2H_5AlCl_2$ эта реакция проходит на большую глубину.

Один циклопентен не взаимодействует в изученных условиях с феноксихлоридом вольфрама. Уменьшение оптической плотности полосы 400 нм в данном случае соответствует простому разбавлению смеси. После добавления эквимольного по отношению к соединению вольфрама количества $C_2H_5AlCl_2$, так же как и в отсутствие мономера, имеет место переход феноксигруппы к атому алюминия. Однако в этом случае реакция не заходит столь глубоко. Об этом свидетельствует менее ощутимое, в сравнимых условиях, уменьшение оптической плотности полосы поглощения феноксигрупп.

Таким образом, в условиях полимеризации взаимодействие между феноксихлоридом вольфрама и алюминийорганическим соединением проходит не столь глубоко, как в отсутствие мономера. Указанные реакции проходят довольно быстро в течение 2—3 мин. после смешения компонентов, и оптическая плотность полосы $385-390\text{ нм}$ по истечении указанного срока практически не меняется. Отсюда следует также, что для изученной каталитической системы время старения 3 мин. при 10° является вполне достаточным для значительной потери активности в результате более глубокого восстановления переходного металла, чем в присутствии мономера.

В работе [5] имеется указание, что добавки спиртов оказывают активирующее влияние на систему лишь в том случае, когда они предварительно реагируют с галогенидом переходного металла. Так как при этом образуются алcoxиспроизводные вольфрама, можно ожидать, что при взаимодействии с алюминийорганическим соединением первой стадией реакции будет обмен алcoxигруппы, связанной с атомом переходного металла, на алкильную группу металлоорганического соединения. В результате этой реакции в системе появится алcoxиспроизводное алюминийорганического соединения, которое, как известно, обладает более низкой восстановливающей способностью, чем исходный алюминийалкил. Следовательно, модифицировать систему можно, используя в качестве металлоорганической компоненты катализатора уже готовые алcoxиспроизводные алюминия.

Довольно наглядно это видно в случае полимеризации циклопентена под действием комбинации $\text{WCl}_6 - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ при мольном соотношении компонентов 1 : 4 : 4. Если сначала провести реакцию между эквимольными количествами фенола и диэтилалюминийхлорида, а затем полученное феноксиспроизводное алюминия ввести в реакцию с WCl_6 в присутствии мономера, выход полипентенилена составит 35% за 4 часа при 20° , тогда как при обычном способе загрузки компонентов, т. е. при взаимодействии алюминийорганического соединения в присутствии мономера с уже готовым феноксихлоридом вольфрама, выход полимера в тех же условиях составляет 31%. Другими словами, порядок введения спирта в данном случае не играет существенной роли. Следует отметить, что все полученные на изученных катализаторах образцы полипентенилена содержали 80—85% транс-звеньев (по данным ИК-спектров в CCl_4).

Большое влияние на активность катализатора могут оказать также продукты взаимодействия WCl_6 с фенолом, например HCl , а также сам непрореагировавший фенол. Например, в случае полимеризации циклопентена на системе $\text{WCl}_6 - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ при мольном соотношении компонентов 1 : 2 : 2 и температуре 10° после удаления продуктов взаимодействия фенола с WCl_6 образуется активный катализатор, дающий равновесную конверсию мономера. Если же продукты взаимодействия фенола с галогенидом переходного металла остаются в системе, образуются следы полимера.

Следовательно, для получения активных и стабильных катализитических систем необходимо удалять из зоны реакции HCl и непрореагировавшее окиссоединение или откачкой их из системы, или взаимодействием с избытком алюминийорганического соединения.

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

Поступила в редакцию
11 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ходжемиров, В. А. Евдокимова, В. М. Чередниченко, Высокомолек. соед., Б14, 727, 1972.
2. В. А. Ходжемиров, В. А. Евдокимова, В. М. Чередниченко, Высокомолек. соед., А18, № 3, 1976.
3. E. A. Ofstead, N. Calderon, Makromolek. Chem., 154, 21, 1972.
4. P. Gunther, F. Haas, G. Marwede, W. Oberkirch, G. Pampus, N. Schön, J. Witte, Angew. Makromolek. Chem., 14, 87, 1970.
5. G. Dall' Asta, Makromolek. Chem., 154, 1, 1972.