

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт полимерных kleев  
им. Э. Л. Тер-Газаряна

Поступила в редакцию  
20 X 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Roth, R. F. Church, J. Polymer Sci., 55, 41, 1961.
2. K. Crauwels, G. Smets, Bull. Soc. chim. belges, 59, 182, 1950.
3. Л. И. Чобник, К. К. Хоменкова, З. И. Пазенко, К. А. Корнев, Пласт. массы, 1966, № 10, 10.
4. А. Н. Айрапетян, Г. Т. Есалян, Тезисы 10-й республиканской научно-технической конференции аспирантов общественной аспирантуры, Ереван, 1973, стр. 75.
5. А. Ф. Николаев, К. В. Белгородская, Н. И. Дувакина, Е. Д. Андреева, Высокомолек. соед., B11, 844, 1969.
6. Общий практикум по органической химии, под ред. А. Н. Коста, «Мир», 1965.
7. Л. Г. Балицкая, С. В. Лаптий, К. К. Хоменкова, К. А. Корнев, Укр. химич. ж., 39, 378, 1973.
8. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, под ред. А. Вайсберга, «Химия», 1967.

УДК 541.64:547 (315.2+35)

### ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ $\pi$ -АЛЛИЛ- И $\pi$ -КРОТИЛНИКЕЛЬГАЛОГЕНИДОВ

*А. И. Каданцева, И. А. Матвеева, В. А. Вашикевич*

Ранее было показано [1], что при полимеризации бутадиена в присутствии  $\pi$ -кротилникельбромида (КНБ) и  $\pi$ -кротилникельиода (КНИ) в растворителях с электронодонорными свойствами (хлорбензол, дихлорэтан, нитробензол) сохраняется зависимость скорости процесса от концентраций мономера и инициатора, наблюдаемая в бензole [2], и величина скорости полимеризации изменяется симбатно диэлектрической проницаемости среды.

Обработка экспериментальных данных показала, что уравнение Кирквуда, учитывающее только диполь-дипольное взаимодействие реагирующих молекул, приложимо к описанию функциональной зависимости константы скорости полимеризации от диэлектрической проницаемости среды. Об этом свидетельствует линейный характер зависимости логарифма константы скорости реакции от величины  $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ , графически изображенной на рис. 1. Отсюда можно сделать вывод об отсутствии специфического взаимодействия вышеприведенных растворителей с  $\pi$ -кротилникельгалогенидами.

В работе [3] было высказано предположение о том, что в реакциях инициирования и роста цепи активной формой  $\pi$ -аллильного комплекса является мономерная форма, которая находится в равновесии с димерной. Возрастание скорости полимеризации бутадиена с увеличением полярно-

сти среды может являться следствием смещения равновесия димер — мономер вправо.

Более высокие значения скоростей полимеризации в полярных растворителях позволили с достаточной степенью точности наблюдать закономерности процесса полимеризации бутадиена при концентрациях КНИ 0,1–5,0 ммоль/л, когда степень диссоциации комплекса должна существенно возрасти. Изучение полимеризации при 50° в нитробензоле и при 80° в дихлорэтане показало, что в области малых концентраций  $\pi$ -аллильного комплекса имеет место изменение порядка реакции по инициатору от 0,5 до 1, как это показано на рис. 2. Эти данные подтверждают предположение о преимущественной роли мономерной формы комплекса в процессе полимеризации.

Влияние электронодонорных добавок на структуру полибутадиена, полученного в присутствии  $\pi$ -кетильных комплексов никеля, изучали в работе [4]. Представлялось интересным выяснение влияния соединений электронодонорного характера на кинетические параметры этого процесса. В качестве электронодонорных соединений были использованы трифенилфосфин, диметилсульфид, диэтиловый эфир, анизол, диоксан и ТГФ. Электронодоноры могут понижать скорость полимеризации в результате образования более или менее устойчивых комплексов с никелем. Можно предположить,

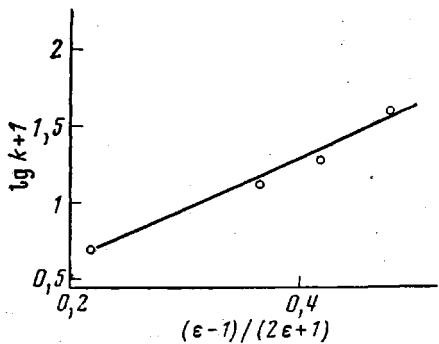


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $\lg k$  от  $(\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1)$ . Инициатор — КНИ, 50°

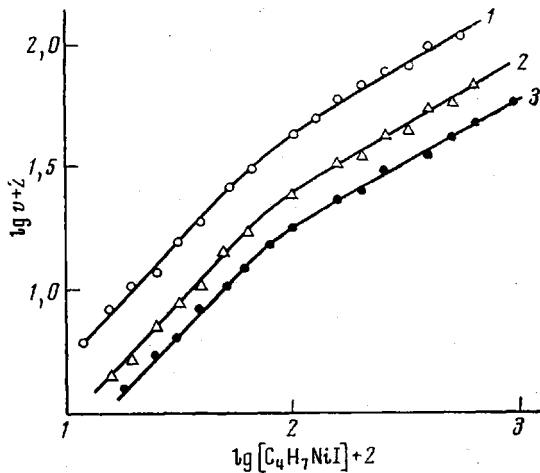


Рис. 2

Рис. 2. Изменение порядка реакции полимеризации относительно концентрации инициатора (ммоль/л). Начальная концентрация бутадиена 2,4 моль/л:

1 — при 80° в дихлорэтане, 2 — при 50° в нитробензоле, 3 — в смеси нитробензола с бензolem (4 : 1);  $v$  — скорость полимеризации, моль/л

что характер протекания полимеризации в присутствии электронодоноров определяется следующими равновесиями:



где  $A-A$  — димерная форма  $\pi$ -аллильного комплекса,  $A$  — мономерная форма комплекса.

Было установлено, что уже при малых концентрациях трифенилфосфин понижает скорость полимеризации бутадиена в присутствии КНБ и КНИ в растворе бензола. При небольшом избытке трифенилфосфина по отно-

шению к инициатору полимеризация прекращалась (рис. 3, а). Известно, что  $\pi$ -аллилметаллгалогениды образуют комплекс с трифенилфосфином [5], который, по-видимому, не обладает заметной активностью в процессе полимеризации при 50°, однако при повышении температуры до 70° полимеризация протекала с небольшой скоростью, что указывает на равновесный характер образующихся комплексов.

Более слабое действие на скорость полимеризации было обнаружено в случае добавления диметилсульфида, который понижал скорость процесса

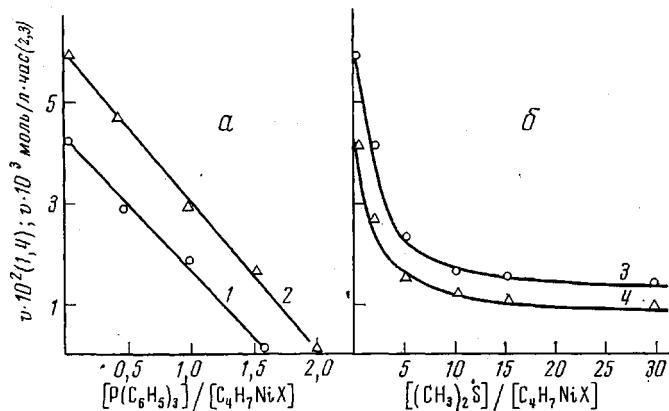


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от мольного соотношения  $[P(C_6H_5)_3]/[C_4H_7NiHal]$  (а) и  $[(CH_3)_2S]/[C_4H_7NiHal]$  (б) при 50°. Начальная концентрация бутадиена 2,4 моль/л; 1, 4 –  $[C_4H_7NiI]=1,2$ ; 2, 3 –  $[C_4H_7NiBr]=3,0$  ммоль/л

только при значительном избытке по отношению к  $\pi$ -кротильному комплексу. При увеличении концентрации диметилсульфида скорость полимеризации бутадиена в растворе бензола в присутствии КНБ и КНИ уменьшалась до некоторой постоянной величины. После добавления примерно 10-кратного избытка диметилсульфида скорость полимеризации не зависела от его концентрации (рис. 3, б). Такой характер зависимости можно объяснить тем, что после добавления достаточно большого количества электронодонора концентрация мономерной формы  $\pi$ -кротильного комплекса определяется равновесиями (2) и (3) и равна  $[A]=(K_2/K_3)^{1/2}[A-A]^1$ .

Диэтиловый эфир, анизол, ТГФ и диоксан, взятые в небольших количествах, не оказывали существенного влияния на скорость полимеризации бутадиена в присутствии  $\pi$ -аллил- и  $\pi$ -кротилникельгалогенидов. В растворе диэтилового эфира при 50° процесс под влиянием КНИ протекал со скоростью в 3 раза меньшей, чем в бензole, что свидетельствует о возможности равновесного взаимодействия между КНИ и эфиром. В растворе анизола скорость полимеризации была в 2 раза больше, чем в бензоле. По-видимому, комплексы типа AD с анизолом не образуются, повышение скорости процесса в этом случае может быть связано с увеличением диэлектрической проницаемости среды. При полимеризации бутадиена в растворах эфира и анизола сохранялись кинетические закономерности процесса, найденные ранее в растворе бензола [2].

Диоксан и ТГФ, взятые в качестве растворителей, при 50° не приводили к существенному изменению скорости полимеризации бутадиена в присутствии  $\pi$ -аллилникельбромида (АНБ) и  $\pi$ -аллилникельиодида (АНИ) по сравнению со скоростью процесса в растворе бензола, однако заметное понижение суммарной энергии активации процесса свидетельствует о том, что в этом случае растворитель играет определенную роль в образовании активных центров. В таблице приводятся значения суммарных констант скоростей и энергий активации  $E$  полимеризации бутадиена

в электронодонорных растворителях. Для сравнения приводятся данные, полученные при полимеризации в растворе бензола [2].

Было показано, что в присутствии использованных растворителей и электронодонорных добавок, так же как и в бензоле, бутадиен полимеризуется под влиянием АНИ, АНБ, КНИ и КНБ с образованием низкомолекулярных полимеров, содержащих более 97% 1,4-транс-структур мономерных звеньев.

**Полимеризация бутадиена в присутствии  $\pi$ -аллильных комплексов никеля в электронодонорных растворителях**

| Инициатор | Растворитель | $k, \pi^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{час}^{-1} (50^\circ)$ | $E \pm 0,5, \text{ ккал/моль}$ |
|-----------|--------------|--|--------------------------------|
| КНБ       | Бензол       | 0,05   | 15,3                           |
| КНИ       | »            | 0,44   | 15,2                           |
| АНБ       | »            | 0,05   | 15,3                           |
| АНИ       | »            | 0,06   | 15,2                           |
| КНИ       | Эфир         | 0,15   | —                              |
| КНБ       | Анизол       | 0,11   | —                              |
| КНИ       | »            | 0,95   | —                              |
| АНБ       | Диоксан      | 0,05   | 11,5                           |
| АНИ       | »            | 0,81   | —                              |
| АНБ       | ТГФ          | 0,06   | 13,2                           |
| АНИ       | »            | 0,76   | 13,4                           |

$\pi$ -Кротил- и  $\pi$ -аллилникельгалогениды были синтезированы путем взаимодействия бис- $\pi$ -кротил(аллил) никеля с соответствующими кротил- или аллилгалогенидами [6]. Растворители после очистки обычными методами дополнительно сушили литийэтилом. Все опыты по полимеризации проводили в цельнопаянной стеклянной аппаратуре, предварительно тренированной в условиях высокого вакуума. Для определения скоростей полимеризации использовали дилатометрический метод.

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

Поступила в редакцию  
7 I 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Каданцева, К. Г. Огородникова, В. А. Вашкевич, С. С. Медведев, Ученые записки МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1, 100, 1970.
2. А. М. Лазуткин, А. И. Каданцева, В. А. Вашкевич, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., Б12, 635, 1970.
3. А. М. Лазуткин, В. А. Вашкевич, С. С. Медведев, В. Н. Васильева, Докл. АН СССР, 175, 859, 1967.
4. Е. А. Мушкина, Т. К. Выдрина, Е. В. Сахарова, В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопольск, Высокомолек. соед., Б9, 784, 1967.
5. R. F. Heck, J. W. C. Chien, D. S. Breslow, Chem. and Ind., 1961, 986.
6. В. А. Вашкевич, А. М. Лазуткин, Б. И. Мицнер, Ж. общ. химии, 37, 8, 1967.