

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

1977

№ 8

УДК 541.64:547(256.2+315):546.74

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЕВЫХ СОЛЕЙ И АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Туров Б. С., Родионова Т. А., Шилова Г. Н.,
Ефимов В. А., Уставицких Б. Ф.*

Изучен процесс полимеризации бутадиена под действием катализитической системы нафтенат никеля — дизобутилалюминийхлорид. Показано, что наряду с водой активирующими добавками для данной системы являются спирты, хлорсодержащие углеводороды и электроноакцепторные органические соединения. На основе полученных результатов рассмотрен возможный механизм действия изученных соединений в процессе полимеризации бутадиена.

За последние годы всесторонне изучена катализитическая система на основе соединений кобальта и диалкилалюминийгалогенидов. В патентной литературе довольно часто встречаются указания на общность действия никелевой и кобальтовой катализитических систем. Тем не менее, экспериментальный материал, отражающий основные закономерности полимеризации бутадиена под действием катализитических систем Циглера — Натта на основе соединений никеля весьма ограничен [1—4]. Интерес, проявляемый в последнее время к исследованию подобных систем, обусловлен, прежде всего, их практическим применением для синтеза низкомолекулярного *цис*-полибутадиена и, с другой стороны, большим объемом экспериментальных данных, полученных при изучении полимеризации бутадиена в присутствии систем, содержащих π -аллильные комплексы никеля.

Ранее нами было показано [5], что полимеризация бутадиена под влиянием катализитической системы нафтенат никеля — дизобутилалюминийхлорид (ДИБАХ) протекает только в присутствии малых количеств воды. В настоящей работе в качестве активирующих добавок исследованы спирты, хлорсодержащие углеводороды и электроноакцепторные органические соединения.

Все использованные растворители и бутадиен (99,5 вес. %) очищали и сушили согласно методикам, принятым при работе с металлоорганическими соединениями. Исходный нафтенат никеля синтезировали из нафтената калия и хлористого никеля [6]. ДИБАХ — технический продукт, разгоняли под вакуумом с отбором фракции с т. кип. 140°/5 тор. Хлораль перегоняли над серной кислотой, сушили пятиокисью фосфора и хранили под аргоном в растворе толуола. Остальные добавки сушили активированной окисью алюминия и хранили в толуоле в атмосфере инертного газа.

Полимеризацию бутадиена изучали ампульным методом. Процесс проводили при 20° в толуоле в течение 20 час. Формирование катализитического комплекса осуществляли в присутствии мономера, первым вводили раствор активирующей добавки, затем алюминийорганическое соединение и раствор соли никеля. При использовании системы нафтенат никеля — триизобутилалюминий (ТИБА) предварительно получали катализитический комплекс взаимодействием соединения никеля и ТИБА в присутствии мономера с последующим введением активирующей добавки.

Полимер выделяли осаждением метиловым спиртом, содержащим неозон Д с последующей сушкой под вакуумом при комнатной температуре или отгонкой растворителя из раствора полимера с предварительным введением метанола, содержащего антиоксидант.

Микроструктуру полибутадиена анализировали методом ИК-спектроскопии. Спектры снимали на двухлучевом приборе UR-20. Количественную оценку микроструктуры проводили по полосам поглощения 912 и 966 см^{-1} . Характеристическую вязкость полученных полимеров определяли в толуоле при 25°.

Известно [7, 8], что действие воды при полимеризации бутадиена на кобальтовой каталитической системе не является специфичным. Аналогичное влияние могут оказывать некоторые спирты, кислород, аллилгалогениды, хлористый алюминий, хлораль и т. д. Определенная аналогия в действии никелевых и кобальтовых катализаторов позволила предположить, что указанные соединения могут являться активаторами полимеризации бутадиена и на никелевой каталитической системе. Данные, представленные в табл. 1, иллюстрируют влияние метилового и трет.бутилового спиртов на выход полимера, его молекулярную массу и микроструктуру полимерной цепи. Полученные результаты показывают, что введение спиртов в небольших количествах приводит к существенному возрастанию каталитической активности системы, причем, действие метилового спирта оказывается несколько эффективнее. Высокая непредельность полимеров, образующихся при использовании спиртов в качестве активаторов, свидетельствует о малой степени протекания в ходе процесса вторичных реакций в полимерной цепи.

Таблица 1

Влияние спиртов на полимеризацию бутадиена в присутствии нафтената никеля и ДИБАХ

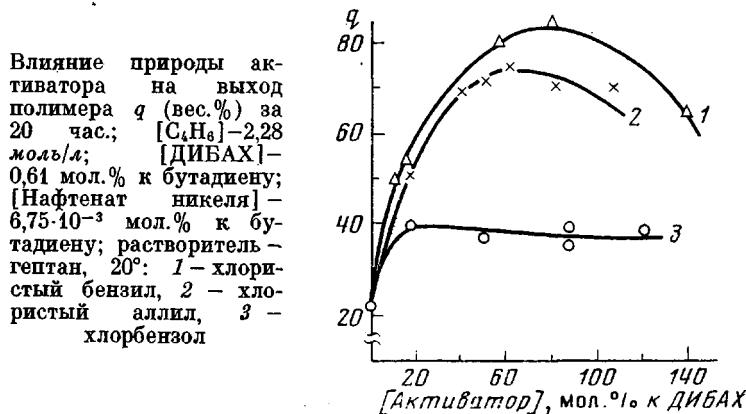
($[\text{C}_4\text{H}_8] = 2,28 \text{ моль/л}; [\text{ДИБАХ}] = 0,61 \text{ мол. \% к бутадиену}, [\text{нафтенат никеля}] = 6,75 \cdot 10^{-3} \text{ мол. \% к бутадиену}$)

Добавка	Концентрация, спирта, мол. % к ДИБАХ	Выход полимера за 20 час., вес. %	$[\eta]$, дл/г	Непредельность, % от теоретич.	Содержание звеньев в полимерной цепи, %		
					1,4-цис	1,4-транс	1,2-
Без добавки	--	17,0	0,104	95,5	76,0	21,0	3,0
Метиловый спирт	0,5	75,5	0,138	--	82,0	13,0	5,0
	2,5	90,7	0,166	--	82,5	14,5	3,0
	4,0	91,5	0,264	95,5	85,5	11,5	3,0
	7,5	94,5	0,240	--	85,5	11,5	3,0
	20,0	90,7	0,156	95,5	84,0	13,0	3,0
Трет.бутиловый спирт	1,0	71,0	0,165	--	81,0	16,0	3,0
	3,0	84,9	0,170	93,3	82,0	15,0	3,0
	5,0	85,5	0,195	--	83,0	12,0	5,0
	10,0	88,6	0,190	--	82,0	14,0	4,0
	20,0	78,6	--	--	--	--	--

Исследование активирующего действия хлорсодержащих органических соединений было проведено с использованием углеводородов с различной прочностью связи C—Cl. При осуществлении процесса полимеризации в толуоле в присутствии хлористого аллила и хлористого бензила было выявлено, что эти соединения в сочетании с алюминийорганическим компонентом системы приводят к алкенилированию толуола бутадиеном и вторичным реакциям в полимерной цепи. Полимеризация бутадиена в этом случае сопровождается образованием побочных продуктов (изомеров бутентолила), падением непредельности полимера и цис-транс-изомеризацией звеньев полимерной цепи, что характерно для систем катионного типа [9]. Содержание бутентолила в отдельных опытах достигает 30—40% к полимеру. В связи с этим активность каталитической системы в присутствии хлорсодержащих углеводородов оценивали по результатам

полимеризации бутадиена в среде гептана (рисунок). Введение в систему перечисленных добавок вызывает увеличение выхода полибутадиена, причем, степень их влияния повышается в ряду: хлорбензол < хлористый аллил < хлористый бензил.

Полученные данные позволяют считать, что действие спиртов и хлорсодержащих углеводородов на процесс полимеризации бутадиена обусловлено, прежде всего, изменением природы алюминийорганического компонента системы в результате его взаимодействия с введенными добавками. Более высокая эффективность активирующего действия метилового спирта в сравнении с трет. бутиловым объясняется меньшей прочностью связи O—H в метиловом спирте, вследствие чего его реакционная способность при взаимодействии с алюминийалкилами оказывается выше.



Активирующее действие хлорсодержащих углеводородов связано с их способностью галоидировать алюминийалкилы [10]. Возможность перехода атомов хлора к алюминийалкилу в изученных условиях подтверждена проведением специальных опытов по взаимодействию ТИБА с хлорсодержащими добавками. Продукты взаимодействия разлагали водой, отмывали и в промывной воде определяли ионный хлор.

Результаты опытов показали, что наиболее активно в реакцию замещения алкильной группы в триалкилалюминии вступают атомы хлора хлористого бензила и хлористого аллила, что совпадает с эффективностью их действия в процессе полимеризации. Так, содержание ионного хлора в продуктах взаимодействия в толуоле RCl и R₃Al при мольном отношении R₃Al/RCl=1 (20°, продолжительность реакции 1 час) составляет 0,045% (хлорбензол), 11,8% (хлористый аллил) и 18,7% (хлористый бензил).

Изучение в качестве активаторов таких хлорсодержащих органических соединений, как трихлоруксусная кислота (ТХУК) и хлораль, представляет особый интерес. Эти соединения, как известно, обладают явно выраженным электроноакцепторными свойствами и широко исследованы в процессе полимеризации бутадиена под влиянием π -аллильных комплексов никеля [11, 12]. Введение ТХУК или хлорала в количествах более 5 мол.-% к ДИБАХ приводит к образованию низкомолекулярного цис-полибутадиена с выходом 80–85% (табл. 2). Непредельность полибутадиена близка к теоретической, что свидетельствует об отсутствии вторичных реакций в полимерной цепи.

Представленные данные позволяют сделать вывод, что явления, наблюдавшиеся при введении спиртов, хлорсодержащих углеводородов или воды [5] в случае полимеризации бутадиена под действием никелевой и кобальтовой систем, носят одинаковый характер. Роль указанных соеди-

Таблица 2

**Влияние ТХУК и хлорала на полимеризацию бутадиена в присутствии
нафтената никеля и ДИБАХ**
 ([C₄H₆] = 2,28 моль/л; [ДИБАХ] = 0,61 мол.% к бутадиену,
 [нафтенат никеля] = 6,75·10⁻³ мол.% к бутадиену)

Активатор	Концентрация активатора, мол.% к ДИБАХ	Выход полимера за 20 час., вес. %	[n], дл./г	Содержание звеньев в полимерной цепи, %		
				1,4-цис	1,4-транс	1,2-
Без добавки ТХУК	—	12,0	0,085	76,0	22,0	2,0
	1	71,8	0,085	80,5	16,5	3,0
	3	66,5	0,113	78,5	18,5	3,0
	5	72,4	0,127	82,0	15,0	3,0
	10	82,5	—	—	—	—
	20	87,5	0,093	78,0	19,0	3,0
	30	82,5	0,116	78,0	20,0	2,0
	150	14,0	—	—	—	—
Трихлоруксус- ный альдегид	1	60,5	0,115	77,0	21,0	2,0
	3	71,4	0,120	77,0	21,0	2,0
	5	83,6	0,122	81,5	16,5	2,0
	15	83,8	0,137	81,5	16,5	2,0
	20	83,4	—	82,0	15,0	3,0
	30	84,5	0,240	83,0	14,0	3,0
	75	75,5	0,260	89,0	6,0	5,0
	100	84,0	0,280	89,5	6,5	4,0
	150	—	—	—	—	—

нений при полимеризации бутадиена под влиянием никелевых комплексных катализаторов, так же как и в присутствии кобальтовой системы [8], состоит в снижении восстанавливающей способности алюминийорганического компонента, что приводит к повышению положительного заряда на атоме никеля.

Механизм формирования активных центров с участием ТХУК и хлорала, несомненно, более сложен, чем в системах, содержащих обычные хлорсодержащие соединения. Не исключая возможности действия изученных электроноакцепторных добавок по приведенной выше схеме, можно допустить, что их влияние обусловлено образованием комплексов непосредственно с никелевым компонентом системы.

Активирующее действие ТХУК и хлорала в типичных π -аллильных системах на основе соединений никеля связывают с образованием комплекса с переносом заряда и соответствующим повышением степени окисления никеля [12, 13]. Аналогичные явления, очевидно, возможны и в исследуемых нами системах с той лишь разницей, что в комплексообразовании с π -аллильными производными никеля, образующимися «in situ» в процессе полимеризации, могут принимать участие как исходное электроноакцепторное соединение, так и продукты его взаимодействия с алюминийорганическим компонентом системы.

С целью подтверждения этого предположения был исследован процесс полимеризации бутадиена под действием каталитической системы нафтенат никеля — ТИБА в присутствии хлорала и ТХУК (табл. 3). Взаимодействие компонентов каталитической системы проводили в присутствии бутадиена, после чего в систему дозировали исследуемую добавку. Данные, приведенные в табл. 3, показывают, что в отсутствие активирующей добавки процесс полимеризации не протекает. При введении в систему ТХУК выход полимера возрастает и достигает максимальных значений при соотношениях ТХУК/ТИБА, близких к эквимольному (табл. 3).

В отличие от ТХУК, при введении в систему хлорала процесс полимеризации начинается только при мольном соотношении хлораль/Al>1, а максимальному выходу полимера соответствует соотношение хлораль/

Таблица 3

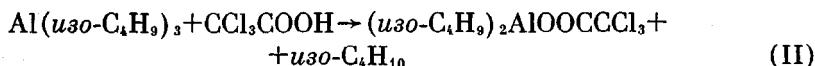
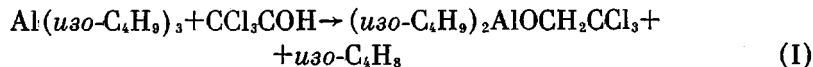
Полимеризация бутадиена в присутствии катализитической системы
нафтенат никеля – триизобутилалюминий – электроноакцептор
($[C_4H_6] = 2,98$ моль/л; $Al/Ni = 5/1$)

Активатор	Концентрация нафтената никеля, мол.% к бутадиену	Мольное отношение активатора к ТИБА	Выход полимера за 20 час., вес. %	$[\eta]$, дл/с	Содержание звеньев в полимерной цепи, %		
					1,4-цис	1,4-транс	1,2-
ТХУК	0,1	Без добавки		Полимер не образуется			
					58,0	40,0	2,0
					54,0	44,0	2,0
					74,0	23,0	3,0
					88,0	8,0	4,0
					88,0	8,0	4,0
					90,0	6,0	4,0
ТХУК	0,3	Без добавки		Полимер не образуется			
					75,5	24,5	1,0
					69,0	30,0	1,0
					63,5	35,5	1,0
					82,0	15,0	1,0
					88,0	8,0	4,0
					92,0	4,0	4,0
Хлораль	0,1	1,0		Полимер не образуется			
					84,5	11,5	4,0
					85,5	9,5	5,0
					88,0	6,0	6,0
					90,0	4,0	6,0
					90,0	4,0	6,0
					—	—	—
					—	—	—
					—	—	—
					—	—	—

$/Al=3$. В обоих случаях молекулярная масса и содержание 1,4-цис-звеньев возрастают с увеличением содержания активатора в системе.

Таким образом, результаты эксперимента и имеющиеся литературные данные позволяют сделать некоторые предположения о возможных реакциях, приводящих к образованию активных центров в исследуемой системе. Взаимодействие соли никеля с триалкилалюминием в присутствии бутадиена должно приводить к возникновению π -аллильных производных никеля [13]. В изученных нами условиях при мольном соотношении триизобутилалюминия к нафтенату никеля, равном 5, возможно образование как π -кротильного, так и бис- π -кротильного соединений никеля. Косвенным подтверждением протекания указанных реакций является темно-коричневая окраска раствора после смешения компонентов.

Учитывая более высокую реакционную способность триалкилалюминия в сравнении с π -аллильными производными никеля, можно предполагать, что хлораль и трихлоруксусная кислота, введенные затем в систему, в первую очередь реагируют с ТИБА [10]



Протеканием этих реакций, вероятно, и объясняется тот факт, что ТХУК в исследуемой системе оказывается более эффективным активатором, чем хлораль. Как известно [13], для типичных π -аллильных систем наблюдается обратная зависимость. По аналогии с трихлорацетатами не-

которых металлов, соединение II, по-видимому, может выступать в роли эффективного активатора для π -аллильных комплексов никеля, что и обусловливает инициирование процесса полимеризации в присутствии малых концентраций ТХУК.

Продукт взаимодействия хлорала с ТИБА (I), очевидно, не способен активировать процесс полимеризации. Поэтому хлораль проявляет активизирующее действие только начиная с концентраций, близких к эквимольным по отношению к ТИБА. Если допустить, что взаимодействие хлорала с π -аллильным производным никеля и алюминийорганическим соединением I (реакция замещения второй алкильной группы молекулой хлорала) протекает с сопоставимыми скоростями, то становится возможным образование КПЗ π -аллильного производного никеля с хлоралем, что приводит к появлению каталитической активности системы.

При проведении модельных опытов было установлено, что в продуктах гидролиза соединений, образующихся при взаимодействии ТИБА, нафтена никеля и хлорала в толуольном растворе бутадиена, присутствует ионный хлор (отношение Cl : Ni = 0,2 : 1). При обработке водой хлорала, а также продуктов взаимодействия хлорала с ТИБА или хлорала с нафтенатом никеля ионного хлора не обнаружено.

Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
10 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, Е. Н. Хренникова, Б. И. Кузнецова, Е. И. Годова, Докл. АН СССР, 135, 847, 1960.
2. W. Passman, Industr. and Engng Chem., 60, 48, 1970.
3. K. Gorké, K. D. Hesse, Chem. Ind., 23, 596, 1971.
4. B. Schleimer, H. Weber, Angew. Makromolek. Chem., 16/17, 253, 1971.
5. Б. С. Туров, Г. Н. Крейцберг, Т. А. Родионова, Б. Ф. Уставщиков, Химическая технология, Сб. научн. трудов ЯПИ, серия «Каучук и резина», Ярославль, 1974, № 1, стр. 6.
6. А. Я. Дринберг, Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1955, стр. 184.
7. M. Gippin, Industr. and Engng Chem. Prod. Res. Development, 1, 32, 1962; Rubber Chem. and Technol., 35, 106, 1962; Rubber World, 150, 81, 1964.
8. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, П. А. Вилоградов, О. П. Паренаго, Б. С. Туров, J. Polymer Sci., C 16, 3685, 1968.
9. Б. А. Долгоплоск, Г. П. Белоновская, Е. Н. Кропачева, J. Polymer Sci., 53, 209, 1961.
10. А. Ф. Жигач, Д. С. Стасиневич, В кн. Реакция и методы исследования органических соединений, вып. 10, Госхимиздат, 1961, стр. 220.
11. Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина, Е. В. Сахарова, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 177, 361, 1967.
12. Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., A12, 325, 1971.
13. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев, Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов, «Наука», 1968.