

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 11

УДК 541(64+127):547.315.3

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА НА СИСТЕМАХ  
 $(\pi\text{-R}\text{NiCl})_2$  — АКЦЕПТОР

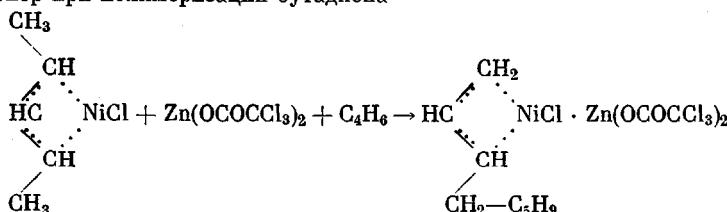
*Тинякова Е. И., Литманович А. Д., Рабовская Р. В.*

Изучали кинетику полимеризации бутадиена на системе *бис- $\pi$ -пентенинилникельхлорид* — трихлорацетат цинка в широком интервале концентраций мономера в гексане и толуоле при 20°. Предложена общая кинетическая схема процесса, включающая обратимую координацию мономера на металлоорганическом соединении (образование активных центров), рост цепи при взаимодействии мономера с активным центром и квадратичный или линейный обрыв цепи. Экспериментальные данные хорошо описываются уравнениями, выведенными на основе этой схемы (при константе обрыва, равной нулю). Определены константы комплексообразования и оценены константы роста цепи. Показано, что те же уравнения описывают кинетику полимеризации бутадиена на системе *бис- $\pi$ -пентенинилникельхлорид* — трихлорацетат никеля в толуоле и хлорбензоле.

Кинетические закономерности *цис*-полимеризации бутадиена под влиянием систем  $\pi\text{-R}\text{NiCl}$  — акцептор изучали в работах [1—5]; в качестве акцептора использовали  $\text{Ni}(\text{OCOCCl}_3)_2$  (I), хлоранил (II), трихлоруксусную кислоту (III), хлорангидрид трихлоруксусной кислоты (IV) и  $\text{TiCl}_4$  (V). Как правило, катализатор готовили в отсутствие мономера слиянием углеводородных растворов  $\pi\text{-R}\text{NiCl}$  и акцептора, при этом выпадали осадки комплексов, которые переходили в раствор после введения бутадиена и начала полимеризации. Авторы работ [1—4] нашли, что в этих условиях порядок полимеризации по катализатору во всех случаях равен единице, а по мономеру либо единице (системы I и II), либо двум (системы III—V). При смешении компонентов катализитического комплекса в присутствии мономера при  $-78^\circ$  [5] порядок полимеризации по мономеру зависел от концентрации последнего и был равен единице при концентрации бутадиена меньше 2 моль/л при 6° (или меньше 3 моль/л при 30°) и нулю при повышении концентрации мономера выше указанных значений. Отметим еще, что в цитированных работах различались также и исследованные интервалы концентраций мономера (1,2—4 моль/л и 0,2—2 моль/л для систем I—II и III—IV соответственно).

В настоящей работе кинетику полимеризации бутадиена на системе *бис- $\pi$ -пентенинилникельхлорид* (ПНХ) — трихлорацетат цинка (ТХАЦ) изучали в широком интервале концентраций мономера в гексане и толуоле.

Катализитический комплекс готовили смешением при 20° ТХАЦ с толуольным раствором ПНХ в присутствии бутадиена при мольном соотношении  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl})_2 : \text{Zn}(\text{OCOCCl}_3)_2 : \text{C}_4\text{H}_6 = 1 : 2 : 50$ . При этом образуется растворимый катализитический комплекс, имеющий структуру  $\pi$ -кротильного типа и полностью моделирующий активный центр при полимеризации бутадиена



Кинетику полимеризации изучали при 20° дилатометрически. Методика эксперимента подробно описана в работе [6].

Процесс полимеризации бутадиена на использованном в работе растворимом комплексе протекает без индукционного периода. В координатах  $\lg([M]_0/[M]) - t$  — кинетика полимеризации при заданной исходной концентрации мономера  $[M]_0$  описывается прямой линией (до конверсий ~40%), что соответствует первому порядку по мономеру и неизменяющейся в ходе реакции концентрации активных центров (рис. 1).

Но при такой схеме кинетические данные для любого значения  $[M]_0$  должны описываться одной и той же полулогарифмической анаморфозой.

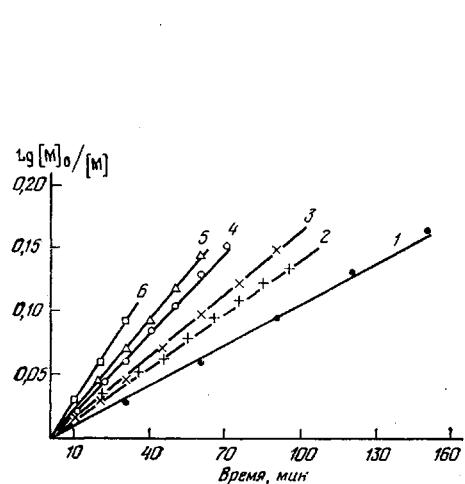


Рис. 1. Кинетика полимеризации бутадиена под влиянием системы ПНХ — ТХАЦ в гексане при 20°;  $[(\text{п-РNiCl})_2]_0 = 1,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[\text{C}_4\text{H}_6] = 0,4$  (1); 0,8 (2); 1,2 (3); 2,5 (4); 3,7 (5) и 5,5 моль/л (6)

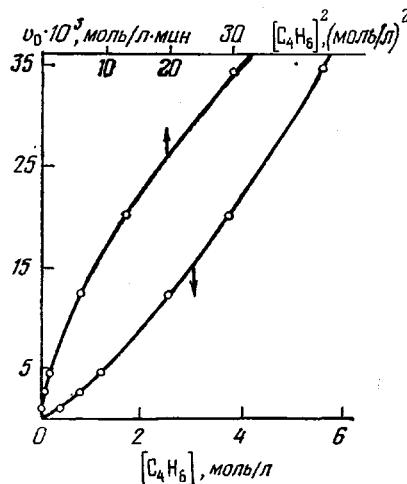


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации под влиянием системы ПНХ — ТХАЦ в гексане от исходной концентрации бутадиена;  $[\text{п-С}_4\text{H}_6\text{NiCl}]_0 = 1,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 20°

Между тем, как видно из рис. 1, наклон полулогарифмических анаморфоз увеличивается с возрастанием  $[M]_0$ . На рис. 2 представлена зависимость начальной скорости полимеризации  $v_0$  от исходной концентрации бутадиена. Как видно, в координатах и первого, и второго порядка по мономеру зависимость существенно нелинейна. Аналогичные закономерности наблюдались и при полимеризации на системах центенилникельхлорид — трихлорацетат никеля в толуоле и хлорбензole [7].

Эти результаты привели к необходимости рассмотреть кинетическую схему процесса, основанную на допущении о зависимости концентрации активных центров от концентрации мономера.

**Кинетическая схема.** Принимаем, что активные центры X образуются в результате обратимой координации  $\pi$ -кетильного металлокомплекса A (потенциальные активные центры) с мономером M



и координационное равновесие (при изменении концентрации M или X) устанавливается чрезвычайно быстро. Пусть  $a$  — суммарная концентрация действительных и потенциальных активных центров,  $[M]$  и  $x$  — концентрации мономера и действительных активных центров соответственно. Так как в эксперименте  $a$  на несколько порядков меньше  $[M]$ , расходом мономера в актах координации можно пренебречь и принять, что величины  $a$ ,  $x$  и  $[M]$  в любой момент подчиняются соотношению

$$K_e' = \frac{[X]}{[A][M]} = \frac{x}{(a-x)[M]},$$

где  $K_e'$  — константа комплексообразования. Обратная ей величина  $K_e = 1/K_e'$  — константа нестойкости

$$K_e = \frac{(a-x)[M]}{x}$$

Концентрация активных центров  $x$  изменяется во времени вследствие расходования мономера. Кроме того, в системе могут протекать реакции кинетического обрыва. Так, при полимеризации под влиянием системы  $\pi\text{-RNiCl}-\text{хлоранил}$  концентрация активных центров изменяется во времени по закону бимолекулярной реакции [8]. Возможны и мономолекулярные реакции гибели активных центров.

Рассмотрим сначала схему, включающую квадратичный обрыв. Элементарные стадии



Как следует из выражения для  $K_e$

$$x = \frac{a[M]}{K_e + M} \quad (4)$$

Изменение  $a$  и  $[M]$  во времени описывается дифференциальными уравнениями

$$-da/dt = k_o x^2 \quad (5)$$

(величина  $a$  изменяется только в результате гибели активных центров)

$$-dM/dt = k_p x [M] \quad (6)$$

( $x$  и  $a$  используются для обозначения концентрации соответствующих активных центров независимо от длины связанной с ними цепи). Разделив уравнение (5) на уравнение (6) и используя выражение (4), после разделения переменных и интегрирования находим зависимость  $a$  от  $[M]$

$$a = \frac{a_0}{(K_e + [M]_0)^{k_o/k_p}} (K_e + [M])^{k_o/k_p}, \quad (7)$$

где  $a_0$  и  $M_0$  — значения  $a$  и  $[M]$  при  $t=0$ . Подставляя уравнения (4) и (7) в уравнение (6) и разделяя переменные, получим

$$\frac{d[M]}{[M]^2 (K_e + M)^n} = - \frac{k_p a_0}{(K_e + [M]_0)^{n+1}} dt, \quad (8)$$

где  $n = k_o/k_p - 1$ . Интегрируя уравнение (8), находим кинетическое уравнение полимеризации. Для целочисленных значений  $n$  (такой точности вполне достаточно для определения отношения констант  $k_o/k_p$ ) уравнение (8) легко решается. При  $n=-1$  ( $k_o=0$ , т. е. обрыва нет)

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} + \frac{K_e}{[M]_0} \left( \frac{[M]_0}{[M]} - 1 \right) = k_p a_0 t \quad (9)$$

При  $n=0$  ( $k_o=k_p$ ) имеем уравнение реакции второго порядка

$$[M]_0/[M] - 1 = k_p a_0 \frac{[M]_0}{K_e + [M]_0} t \quad (10)$$

При  $n=1$

$$\frac{1}{[M]_0} + \frac{1}{K_e} \ln \frac{[M]_0}{K_e + [M]_0} - \frac{1}{[M]} - \frac{1}{K_e} \ln \frac{[M]}{K_e + [M]} = -k_p a_0 \frac{K_e}{(K_e + [M]_0)^2} t \quad (11)$$

При  $n \geq 2$  ( $n=2, 3, 4 \dots$ )

$$\begin{aligned} & [M]_0^{-1} (K_e + [M]_0)^{1-n} + \frac{n}{K_e^n} \ln \frac{[M]_0}{K_e + [M]_0} + \\ & + n \sum_{v=1}^{n-1} v^{-1} K_e^{v-n} (K_e + [M]_0)^{-v} - [M]^{-1} (K_e + [M])^{1-n} - \\ & - \frac{n}{K_e^n} \ln \frac{[M]}{K_e + [M]} - n \sum_{v=1}^{n-1} v^{-1} K_e^{v-n} (K_e + [M])^{-v} = -k_p a_0 \frac{K_e}{(K_e + [M]_0)^{n+1}} t \end{aligned} \quad (12)$$

Чтобы использовать уравнения (9)–(12) для описания кинетических данных, необходимо знать величину константы равновесия  $K_e$ , которую можно найти из зависимости начальной скорости полимеризации  $v_0$  от исходной концентрации мономера  $[M]_0$ . Из уравнений (6) и (4)

$$v_0 = k_p a_0 \frac{[M]_0^2}{K_e + [M]_0} \quad (13)$$

или после несложных преобразований

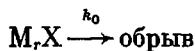
$$\frac{[M]_0}{v_0} = \frac{1}{k_p a_0} + \frac{K_e}{k_p a_0} \frac{1}{[M]_0} \quad (14)$$

Согласно уравнению (14), из зависимости  $\frac{[M]_0}{v_0} - \frac{1}{[M]_0}$  легко найти  $k_p a_0$

и  $K_e$ .

Теперь можно вычислять значения левых частей уравнений (9)–(12) для разных  $[M]$ ; в случае уравнения (12) эти значения вычисляются и для различных величин  $n$ . Критерием адекватности кинетического уравнения является линейная зависимость его левой части от  $t$ , при этом угловой коэффициент прямой должен совпадать с рассчитанным по величинам  $k_p a_0$  и  $K_e$ , найденным согласно уравнению (14).

Рассмотрим кинетическую схему для линейного обрыва цепи. Первые две элементарные стадии такие же, как и при квадратичном обрыве, третья стадия



Изменение  $a$  во времени описывается уравнением

$$-da/dt = k_o x \quad (15)$$

Тем же способом, что и для квадратичного обрыва, найдем зависимость  $a$  от  $[M]$

$$a = a_0 + \frac{k_o}{k_p} \ln \frac{[M]}{[M]_0} \quad (16)$$

и дифференциальное кинетическое уравнение

$$-d[M]/dt = \left( k_p a_0 + k_o \ln \frac{[M]}{[M]_0} \right) \frac{[M]^2}{K_e + [M]}, \quad (17)$$

интегрирование которого дает зависимость  $[M]$  от времени

$$\begin{aligned} & -\ln \left( 1 - \frac{k_o}{k_p a_0} \ln \frac{[M]_0}{[M]} \right) - \frac{K_e}{[M]_0} \exp [k_p a_0 / k_o] \left\{ \ln \left( 1 - \frac{k_o}{k_p a_0} \ln \frac{[M]_0}{[M]} \right) + \right. \\ & \left. + \sum_{v=1}^{\infty} \frac{1}{v v!} \left[ \left( \ln \frac{[M]_0}{[M]} - \frac{k_p a_0}{k_o} \right)^v - \left( -\frac{k_p a_0}{k_o} \right)^v \right] \right\} = k_o t \end{aligned} \quad (18)$$

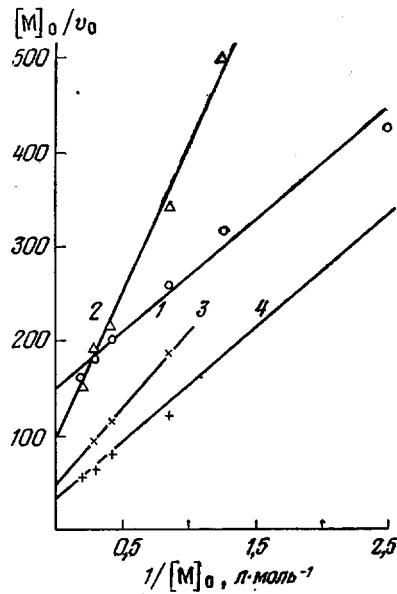


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $[M]_0/v_0$  от обратной концентрации мономера при полимеризации бутадиена на системах  $(\pi\text{-RNiCl}_2\text{--Me(OCOCCl}_3)_2)$  при  $20^\circ$

Ме, растворитель: 1 — Zn, гексан; 2 — Zn, толуол; 3 — Ni, толуол; 4 — Ni, хлорбензол

Рис. 4. Кинетика расходования мономера в координатах уравнения (9)

а:  $\text{Zn(OCOCCl}_3)_2$ ; I — гексан, II — толуол; б:  $\text{Ni(OCOCCl}_3)_2$ ; I — толуол, II — хлорбензол. Концентрация бутадиена, моль/л: 1 — 0,4; 2 — 0,8; 3 — 1,2; 4 — 2,5; 5 — 3,7; 6 — 5,5

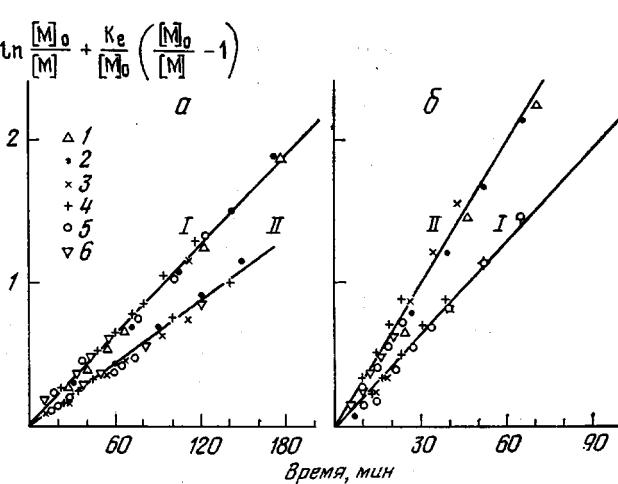


Рис. 4

Величины  $k_p a_0$  и  $K_e$  можно найти из зависимости начальной скорости полимеризации от исходной концентрации мономера по уравнению (14). Используя эти величины и варьируя  $k_o$ , следует вычислять значения левой части (18), которая должна линейно зависеть от  $t$ , при этом угловой коэффициент прямой должен совпадать с заданным значением  $k_o$ .

Заметим, что при линейном обрыве может наблюдаться предел полимеризации вследствие исчерпания катализатора. Из уравнения (16) при условии  $a=0$  получим

$$k_o = k_p a_0 \sqrt{\ln \left( \frac{[M]_0}{[M]_{\text{пред}}} \right)}, \quad (19)$$

где  $[M]_{\text{пред}}$  — концентрация мономера после завершения реакции\*. Следовательно, если наблюдается предел полимеризации, константу скорости

\* При квадратичном обрыве, как следует из уравнения (7), предел полимеризации реализоваться не должен.

обрыва можно рассчитать по уравнению (19). Если же предела полимеризации нет

$$k_o < k_p a_0 / \ln \frac{[M]_o}{[M]} \quad (20)$$

и так как при достижении достаточно глубоких конверсий  $\left( \frac{[M]_o}{[M]} > 3 \right)$

$$\ln \frac{[M]_o}{[M]} > 1, \text{ то}$$

$$0 \leq k_o \leq k_p a_0 \quad (21)$$

Условие (21) определяет пределы варьирования величины  $k_o$  при использовании уравнения (18).

Рассмотрим теперь экспериментальные данные по кинетике полимеризации на системе ПНХ–ТХАЦ. Прежде всего оказалось, что и в гексане и в толуоле зависимость начальной скорости полимеризации от исходной концентрации мономера описывается уравнением (14) (рис. 3). Найденные по рис. 3 величины  $K_e$  и  $k_p a_0$  представлены в таблице.

Константы комплексообразования бутадиена с  $(\pi\text{-RNiCl})_2 \cdot 2\text{Me}(\text{OCOCCl}_3)_2$  и  $k_p a_0$  в процессе полимеризации бутадиена при  $20^\circ$

Система	Акцептор	Растворитель	$K_e$ , моль/л	$k_p a_0$ в уравнениях		$[x\text{-RNiCl}] \cdot 10^3$ , моль/л	Эффективность инициирования по [6]	$k_p$ , л.·моль <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>
				(14)	(9)			
I	$\text{Zn}(\text{OCOCCl}_3)_2$	Гексан	0,8	$0,7 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	2,6	0,084	37
II		Толуол	3,0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	3,7	0,105	28
III	$\text{Ni}(\text{OCOCCl}_3)_2$	Хлорбензол	3,6	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	3,7	0,073	133
IV		Толуол	3,3	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$	3,7	0,062	93

Далее, кинетика расходования мономера описывается уравнением (9), что соответствует полимеризации, протекающей без обрыва кинетической цепи. При этом кинетические данные, полученные для каждого растворителя при разных значениях  $[M]_o$ , в координатах  $\ln \frac{[M]_o}{[M]}$  +  $\frac{K_e}{[M]_o} \left( \frac{[M]_o}{[M]} - 1 \right) - t$

в пределах экспериментальных ошибок удовлетворительно ложатся на одну и ту же прямую, как и требуется согласно уравнению (9) (рис. 4). Найденные из угловых коэффициентов этих прямых значения  $k_p a_0$  хорошо совпадают с величинами, определенными по уравнению (14) (таблица).

Оказалось, что данные по полимеризации бутадиена на системе ПНХ–трихлорацетат никеля в толуоле и хлорбензole, опубликованные в работе [7], хорошо описываются уравнениями (14) и (19). Найденные для этих систем величины  $K_e$  и  $k_p a_0$  также приведены в таблице.

Полученные значения констант комплексообразования ( $K'_e = 1/K_e \leq 1,25$ ) бутадиена с  $\pi\text{-RNiCl} \cdot \text{Me}(\text{OCOCCl}_3)_2$  свидетельствуют о малой стабильности этих комплексов. Близкое значение ( $K'_e = 0,43$  л/моль) было получено в работе [5] для системы  $\pi\text{-RNiCl} \cdot \text{TiCl}_4$ . Для расчета абсолютных констант скорости роста цепи  $k_p$  из значений  $k_p a_0$  необходимо знать истинную начальную концентрацию активных центров  $a_0$ , которая, как показано в ряде работ [1–4, 6, 7], значительно ниже концентрации введенного  $\pi\text{-RNiCl}$ . Эффективность инициирования  $\alpha = a_0 / [\pi\text{-RNiCl}]$  по данным, полученным с использованием методики меченых атомов [3, 4] и на основе среднечисленных ММ [1, 6], приблизительно равна 0,1.

Используя значения  $\alpha$ , полученные в работе [6] для систем  $\pi\text{-RNiCl} \cdot \text{Me}(\text{OCOCCl}_3)_2$ , мы оценили значения  $k_p$  для полимеризации бутадиена

этими системами (таблица), из которых следует, что  $k_p$  в системе с трихлороacetатом никеля существенно выше, чем в системах с ТХАЦ. Отсюда может быть сделан вывод о более высокой электроноакцепторной способности трихлорацетата никеля. Полимеризация в хлорбензоле характеризуется наибольшим значением  $k_p$ , что может быть обусловлено электроноакцепторными свойствами растворителя.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
16 I 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. К. Выдрина, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 183, 591, 1968.
2. А. Г. Азизов, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 190, 582, 1970
3. В. М. Горелик, О. П. Паренаго, В. М. Фролов, Б. А. Долгоплоск, Кинетика и катализ, 13, 1428, 1972.
4. Е. С. Новикова, А. П. Климов, О. П. Паренаго, В. М. Фролов, Г. И. Исагулянц, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 220, 1126, 1975.
5. Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 190, 361, 1970; 194, 617, 1970; Н. И. Пакуро, Кандидатская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1973.
6. Р. В. Рабовская, Е. И. Тинякова, Г. А. Парфенова, Высокомолек. соед., А19, 2352, 1977.
7. Р. В. Рабовская, Е. И. Тинякова, Г. А. Парфенова, Деп. ЦНИИТЭНЕФТЕХим № 11Д-397, 1977; РЖХим, 1977, 11C151.
8. А. Г. Азизов, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 197, 826, 1971.

---

#### THE KINETICS OF BUTADIENE POLYMERIZATION IN THE SYSTEMS: $(\pi\text{-RNiCl})_2$ — ACCEPTOR

*Tinyakova E. I., Litmanovich A. D., Rabovskaya R. V.*

#### Summary

The kinetics of butadiene polymerization has been studied in the system: *bis*- $\pi$ -pentenylnickel chloride — zinc trichloroacetate in the wide range of monomer concentrations in hexane and toluene at 20°. The general kinetic scheme of the process is presented involving reverse coordination of monomer based on an organometallic composition (the formation of active centers), the chain propagation at the interaction of monomer with an active center and the quadratic or linear chain termination. The experimental data are well described by the equations obtained on the basis of this scheme (with the termination constant equal zero). The complex formation constants have been determined and those of the chain propagation have been estimated. It is shown that the same equations describe the kinetics of butadiene polymerization in the system: *bis*- $\pi$ -pentenylnickel chloride — nickel trichloroacetate in toluene and chlorobenzene.

---