

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 3

УДК 541.64:547.315.2

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Радзинский С. А., Шейнкер А. П., Абкин А. Д.

Изучено влияние условий приготовления катализатора на основе кристаллогидратов хлористого никеля на величину его удельной поверхности и на каталитическую активность при полимеризации бутадиена. Найдено, что максимальной удельной поверхностью обладает катализатор, полученный прогревом $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в вакууме при 150° . Показано, что активность катализатора определяется не только величиной удельной поверхности, но и содержанием в нем кристаллизационной воды. Скорость полимеризации бутадиена на кристаллогидратах хлористого никеля пропорциональна количеству катализатора в первой степени и концентрации мономера в степени $5/2$. На основании совокупности представленных данных рассмотрен вероятный механизм полимеризации бутадиена в присутствии кристаллогидратов хлористого никеля.

Ранее нами было показано [1], что активность каталитической системы, получаемой прогреванием $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в вакууме, в значительной мере определяется количеством остающейся в катализаторе кристаллизационной воды, которое, в свою очередь, зависит от температуры и продолжительности дегидратации исходного кристаллогидрата.

Данная работа посвящена изучению специфики действия кристаллизационной воды при полимеризации бутадиена в присутствии кристаллогидратов хлористого никеля, выяснению ее роли в формировании активного катализатора и исследованию некоторых кинетических закономерностей полимеризации бутадиена в присутствии указанных катализаторов.

Очистка исходных веществ и методика проведения опытов описаны в работе [1]. Определение удельных поверхностей катализаторов осуществляли по методу БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота *.

Естественно было предположить, что условия дегидратации кристаллогидрата должны оказывать существенное влияние на создание определенной структуры и величины поверхности катализатора. В связи с этим было изучено изменение величины удельной поверхности катализатора в зависимости от температуры прогревания $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1). Из рисунка следует, что эта зависимость носит экстремальный характер: максимальной удельной поверхностью обладает катализатор, полученный при температуре около 150° . Интересно, что при повышении температуры прогревания от 150 до 200° величина удельной поверхности катализатора уменьшается более чем в 2 раза. Уменьшение поверхности свидетельствует о том, что наряду с частичной дегидратацией происходит довольно быстрая перестройка твердой фазы в новое состояние подобно тому, как это имеет место, например, при обезвоживании медного купороса [2]. Катализатор в таком новом состоянии обладает большей термической стабильностью, на что указывает быстрое уменьшение скорости обезвоживания на конеч-

* Авторы выражают благодарность Н. В. Кульковой за измерение удельных поверхностей катализаторов.

ных стадиях дегидратации [1]. Перестройкой структуры катализатора в ходе дегидратации может быть объяснено также распространение температурной области обезвоживания до 500° и выше [3]. Следует отметить, что остаточная кристаллизационная вода стабилизирует разупорядоченное состояние дегидрируемого продукта. Об этом говорит, в частности, совпадение в ряде случаев температур удаления последних следов воды и начала кристаллизации обезвоживаемого продукта [4–6]. Уменьшение содержания кристаллизационной воды в хлористом никеле при повышении температуры дегидратации выше 150° способствуют, по-видимому

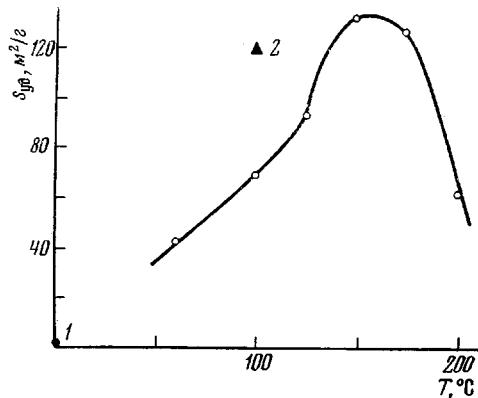


Рис. 1

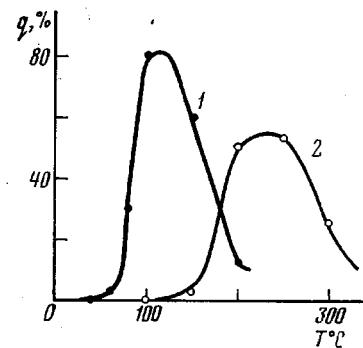


Рис. 2

Фиг. 1. Изменение величины удельной поверхности катализатора в ходе прогревания $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Время прогрева при каждой температуре 4 часа (1 – исходный $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 2 – хлористый никель, предварительно осущененный тионилхлоридом)

Фиг. 2. Зависимость выхода полибутадиена q от температуры прогревания $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1) и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (2). $[\text{NiCl}_2]$ 4,5 мол.%, температура полимеризации 50° , время полимеризации 1,5 (1) и 4 часа (2)

му, образованию более плотной упорядоченной структуры катализатора с меньшим числом дефектов. Это и определяет наблюдаемое уменьшение поверхности катализатора при высоких температурах прогревания.

В таблице представлены данные по изменению величины удельной поверхности $s_{уд}$ содержания воды и катализитической активности катализаторов в зависимости от условий их приготовления.

Как следует из таблицы, характер изменения величины $s_{уд}$ в зависимости от температуры прогревания исходного $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ совпадает с изменением активности катализатора. Так же как и величина поверхности, активность катализатора имеет максимум при определенной температуре

Влияние условий приготовления катализатора на его катализитическую

активность при полимеризации бутадиена

(Время прогревания исходного соединения 4 часа; температура полимеризации 50° ; содержание NiCl_2 5 мол.%)

Исходное соединение	$T, ^\circ\text{C}$	Содержание воды, вес. %	$s_{уд}, м^2/г$	Выход полимера за 1 час, %	$w * 10^{-3}, мол/л·сек$
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	45,4	0,7	0	0
	60	12,0	43,0	1,0	0,059
	100	6,5	79,0	75,0	3,300
	150	1,5	131,0	12,0	1,800
	200	1,0	61,0	7,0	0,560
$\text{NiCl}_2 \cdot 0,0145\text{H}_2\text{O}$	100	0,2	120,0	0,8	0,057

* Скорость полимеризации на стационарной стадии.

прогревания. Однако необходимо заметить, что максимум активности катализатора не совпадает с максимумом величины его удельной поверхности. Это указывает на то, что величина поверхности, хотя и имеет существенное значение, однако не является определяющей в активности катализатора. В значительно большей степени на каталитическую активность дегидратированного хлористого никеля влияет количество содержащейся в нем кристаллизационной воды. Так, хлористый никель с содержанием воды 0,2 вес. % и с удельной поверхностью $120 \text{ м}^2/\text{г}$ значительно активнее в полимеризации бутадиена, чем хлористый никель, содержащий около 7 вес. % воды и имеющий удельную поверхность $79 \text{ м}^2/\text{г}$. Тем не менее при одинаковом содержании кристаллизационной воды в катализаторе выход

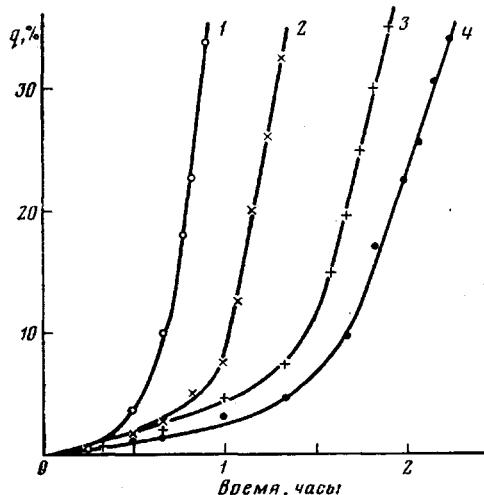


Рис. 3

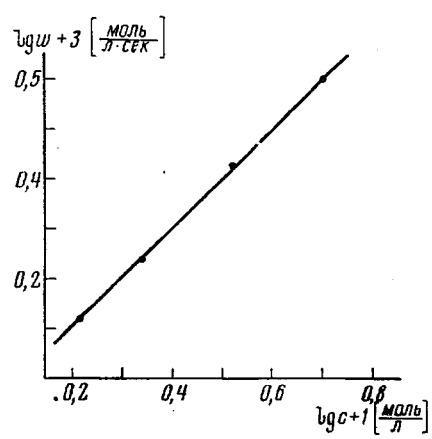


Рис. 4

Рис. 3. Кинетика полимеризации бутадиена в массе при различных количествах катализатора. Катализатор — хлористый никель, содержащий 0,5 моля (6,5 вес. %) кристаллизационной воды. Температура полимеризации 50°, $[\text{NiCl}_2] = 4,5$ (1), 3 (2), 2 (3) и 1,5 мол. % (4)

Рис. 4. Зависимость скорости ($\lg w$) полимеризации бутадиена от количества ($\lg c$) катализатора

полимера больше там, где величина удельной поверхности выше. Так, например, при тщательном растирании хлористого никеля в ступке, в условиях, исключающих попадание влаги извне, выход полимера на растертом образце значительно возрастает.

Специфический характер действия кристаллизационной воды довольно убедительно проявляется при замене гексагидрата хлористого никеля на гексаммиакат.

Нами было установлено, что термически активированный в определенных условиях гексамминоникелохлорид способен также вызывать 1,4-циклическую полимеризацию бутадиена. Однако наиболее активный катализатор, полученный из $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, значительно уступает по своей активности катализатору, полученному из $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при оптимальной температуре прогревания (рис. 2).

При исследовании основных кинетических закономерностей полимеризации бутадиена в присутствии кристаллогидратов хлористого никеля особое внимание было обращено на строгое соблюдение условий приготовления катализатора. Это связано с тем, что количество кристаллизационной воды, остающееся после прогревания гексагидрата и во многом определяющее активность катализатора, зависит не только от температуры и продолжительности прогревания исходного кристаллогидрата, но и от глубины

вакуума в системе, количества и толщины слоя обрабатываемого гидрата, его дисперсности.

Поэтому для достижения удовлетворительной воспроизводимости результатов для каждой серии опытов использовали одну партию катализатора, которую рассыпали в вакууме в тонкостенные стеклянные шары. Полимеризацию вели в дилатометрах при постоянном перемешивании реакционной системы. Здесь необходимо отметить, что, как нами было установлено, изменение содержания воды в катализаторе меняет только общую скорость полимеризации, но не сказывается на таких параметрах процесса, как кинетический порядок скорости реакции по катализатору и мономеру, зависимость скорости от температуры.

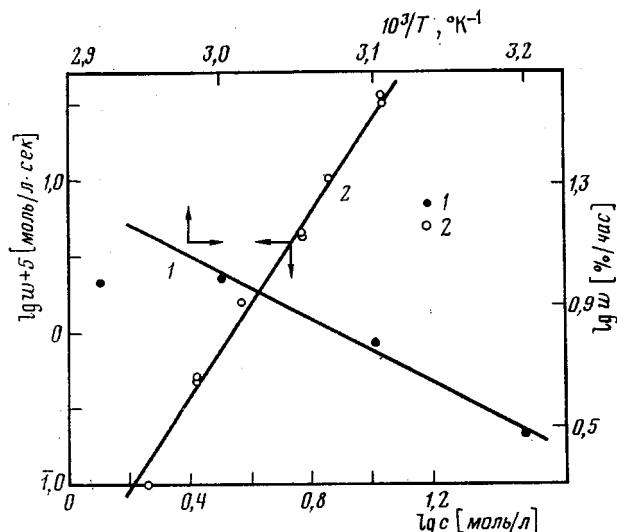


Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации бутадиена от обратной температуры (1) и концентрации мономера (2). 1 – Полимеризация в массе; катализатор $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (12 вес.% H_2O) $[\text{NiCl}_2]$ – 4,5 мол.% получали пропреванием в вакууме при 60° ; 2 – катализатор – $\text{NiCl}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ $[\text{NiCl}_2]$ – 2 мол.%

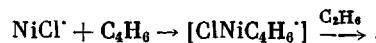
Кинетика полимеризации бутадиена на хлористом никеле при различных соотношениях мономер – катализатор приведена на рис. 3. Было установлено (рис. 4), что в исследованном диапазоне соотношений мономер – катализатор (1,5–4,5 мол.% NiCl_2 к бутадиену) скорость полимеризации пропорциональна количеству катализатора в первой степени. Поскольку, как следует из рис. 3, полимеризация на начальной стадии (до 10%) протекает с изменением скорости в ходе процесса, то сопоставление скоростей при различных количествах катализатора осуществляли при конверсии мономера 15–20% на стационарной стадии реакции.

При исследовании зависимости скорости реакции от температуры было найдено, что в интервале температур 30 – 60° общая энергия активации процесса полимеризации составляет 11 ккал/моль (рис. 5). Следует заметить, что при увеличении температуры реакции до 70° скорость полимеризации несколько ниже ожидаемой. Это связано, по-видимому, с тем, что при этой температуре из катализатора выделяется кристаллизационная вода, которая и замедляет процесс.

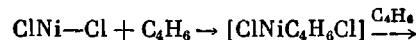
При проведении реакции в гептане была обнаружена необычная зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера. В широком диапазоне концентраций (от 2 до 10,7 моль/л) скорость реакции пропорциональна концентрации бутадиена в степени 5/2 (рис. 5). Сильное влияние концентрации мономера при полимеризации в присутствии хлористого никеля связано, по-видимому, с тем, что бутадиен участвует не только в

реакции роста полимерной цепи, но и принимает участие в формировании и стабилизации активного центра.

Поскольку полимеризация бутадиена наиболее эффективно протекает на катализаторах, содержащих кристаллизационную воду, можно наряду с реакцией (1), описанной в работе [7]



с достаточной вероятностью предположить реакцию, по которой образование активного в полимеризации металлоорганического соединения происходит путем внедрения бутадиена по ослабленной взаимодействием с водой связи $\text{Ni}-\text{Cl}$



В пользу такого предположения говорят наши данные по полимеризации бутадиена на кристаллогидратах хлористого никеля, содержащих радиоактивный изотоп Cl^{36} : в полимерах, полученных на таких катализаторах, был обнаружен меченный хлор.

Полимеризацию проводили в массе на кристаллогидратах NiCl_2^{33} , полученного согласно методике [1] при общем содержании NiCl_2 4,5 мол.% до конверсий мономера 30—70%. Необходимо отметить, что при полимеризации бутадиена в присутствии галогенидов никеля и кобальта образующийся полимер лишь частично растворим в бензоле, толуоле, сероуглероде и других растворителях. Количество нерастворимой части колеблется от 30 до 45%. Наличие гель-фракции практически исключает количественную оценку прореагированного хлористого никеля и, таким образом, определение количества активных центров. Тем не менее путем растворения образующегося полимера в тщательно осуженном толуоле удалось установить, что растворимая часть полимера содержит около 0,1% радиоактивной метки, введенной в полимеризационную смесь (удельная активность исходного $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1320 \pm 40 \text{ имп/сек} \cdot \text{мг}$). Контрольные опыты по полимеризации бутадиена в присутствии кристаллогидратов $^{63}\text{NiCl}_2$ (удельная активность исходного $^{63}\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 2700 \pm 40 \text{ имп/сек} \cdot \text{мг}$) показали отсутствие радиоактивной метки в растворимой части полимера. Это свидетельствует о том, что радиоактивность полимера, образующегося при полимеризации в присутствии NiCl_2^{36} , связана с внедрением хлора в полимер.

Необычное состояние связи $\text{Ni}-\text{Cl}$ в катализаторах, получаемых при частичной дегидратации гексагидрата, подтверждается следующим: а) наличием довольно сильного взаимодействия протона кристаллизационной воды с атомами хлора, о чем свидетельствует изменение валентного угла $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ в молекулах воды низших гидратов [8]; б) увеличением выхода продуктов радиолиза при облучении неорганических галогенидов, содержащих различного рода примеси, в том числе и кристаллизационную воду [9, 10].

Стабилизация металл-углеродной связи в π -аллильной форме приводит к возможности длительной жизни активного центра. Наличие же соседних молекул галогенида металла, обладающих повышенными электроноакцепторными свойствами за счет взаимодействия с молекулами кристаллизационной воды, обеспечивает высокую скорость роста полимерной цепи и образование стереорегулярного 1,4-*цис*-полибутадиена.

Высказанные представления о роли кристаллизационной воды при полимеризации бутадиена в присутствии кристаллогидратов хлористого никеля, очевидно, справедливы и для полимеризации бутадиена в присутствии аналогичных соединений кобальта. Более высокая температура прогревания $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, необходимая, как нами было установлено, для получения наиболее активного катализатора, по-видимому, объясняется тем, что для достижения оптимального содержания кристаллизационной

воды в катализаторе необходимы большие энергетические затраты, поскольку расстояние $\text{Me}-\text{H}_2\text{O}$ в низших гидратах хлорида кобальта значительно меньше, а водородная связь $\text{Cl}-\text{H}-\text{O}-\text{H}$ прочнее [11], чем в аналогичных гидратах хлористого никеля.

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

Поступила в редакцию
28 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Радзинский, А. П. Шейнкер, Ф. С. Якушин, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 213, 887, 1973; Высокомолек. соед., A16, 2326, 1974.
2. M. Lallemand, G. Watelle-Morion, Compt. rend., C267, 1775, 1968.
3. M. Nehme, S. J. Teichner, Bull. Soc. chim. France, 1960, № 2, 389.
4. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Л. С. Ещенко, Докл. АН СССР, 184, 391, 1969.
5. J. M. Bregeault, G. Pennetier, Bull. Soc. chim. France, 1969, 1061.
6. В. Н. Макатун, В. В. Печковский, Р. Я. Мельникова, М. Н. Рыер, Ж. неорганич. химии, 19, 3378, 1974.
7. И. Я. Островская, К. Л. Маковецкий, Г. П. Карпачева, Е. И. Тинякова, Б. А. Делгопольск, Докл. АН СССР, 197, 1344, 1971.
8. Б. К. Вайнштейн, Докл. АН СССР, 68, 301, 1949.
9. В. В. Громов, Успехи химии, 43, 201, 1974.
10. Ю. Г. Бреусова-Байдала, Н. Н. Желиговская, В. И. Спицин, Докл. АН СССР, 215, 1365, 1974.
11. Б. К. Вайнштейн, Ж. физ. химии, 26, 1774, 1952.

BUTADIENE POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF THE CATALYTIC SYSTEMS BASED ON TRANSITION METALS CHLORIDES

Radzinsky S. A., Sheinker A. P., Abkin A. D.

Summary

The effect has been studied of the conditions of catalyst preparation on the basis of nickel chloride crystallohydrates on a value of its specific surface and catalytic activity in the butadiene polymerization. It has been found that catalyst obtained by heating $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in vacuo at 150° has the maximum specific surface. It is shown that catalyst activity is defined by not only the value of specific surface, but also by the content of crystallizing water herein. The butadiene polymerization rate at nickel chloride crystallohydrates is proportional to the amount of catalyst to the first power and to the concentration of monomer to the $5/2$ 'th power. On the basis of the totality of the data presented a possible mechanism of butadiene polymerization is considered in the presence of nickel chloride crystallohydrates.
