

мизация подтверждает факт экспоненциального возрастания функции  $\chi_0(x)$  в анизотропной фазе, хотя показатель экспоненты, естественно, отличается от того, который получается при использовании приближенной пробной функции. Точная минимизация  $F$  требует использования специального математического аппарата, и этот вопрос будет изложен в отдельной публикации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
2. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М.: Химия, 1980.
3. Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. Advances Polymer Sci., 1981, v. 41, p. 53.
4. Khokhlov A. R. Phys. Letters A, 1978, v. 68, № 1, p. 135.
5. Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 201.
6. Хохлов А. Р., Семенов А. Н. Physica A, 1981, v. 108, № 2/3, p. 546.
7. Straley J. P. Molec. Cryst. Liq. Cryst., 1973, v. 22, № 3/4, p. 333.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
21.IV.1981

УДК 541.64:547.315.2:546.77

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПЕНТАХЛОРИДА МОЛИБДЕНА

Коханенко Л. А., Тер-Минасян Р. И., Фролов В. М.

В последние годы значительно возрос интерес к проблеме получения 1,2-полибутадиена. Целесообразность практического использования этого полимера обусловлена комплексом свойств, среди которых высокие технологические характеристики, стойкость к органическим растворителям, хорошие адгезионные свойства, малая проницаемость по отношению к некоторым газам, способность к гашению вибраций вследствие низкой эластичности по отскоку. Наличие боковой двойной связи в каждом мономерном звене 1,2-полибутадиена открывает широкие возможности для химического модифицирования этого материала, в частности для прививки его к другим полимерам.

Известно, что системы на основе хлоридов молибдена в сочетании с алюминийорганическими соединениями приводят к образованию катализаторов полимеризации бутадиена, стереоспецифичных в формировании 1,2-звеньев полибутадиеновой цепи [1]. Однако указанные системы недостаточно эффективны, что в значительной степени связано с гетерогенностью этих катализаторов.

Нами показано, что с помощью добавок индивидуальных органических сульфидов или смеси сульфоксидов нефтяного происхождения (СНП) к циглеровским системам на основе пентахлорида молибдена активность последних может быть значительно повышена. Полученные системы визуально гомогенны.

В табл. 1 представлены данные, характеризующие процесс полимеризации бутадиена под влиянием систем пентахлорид молибдена — модифицирующая добавка — алюминийорганическое соединение. Из таблицы следует, что наиболее эффективной модифицирующей добавкой полимеризации являются СНП, в присутствии которых образуется высо-

Таблица 1

**Полимеризация бутадиена под влиянием систем пентахлорид молибдена – модифицирующая добавка – алюминийорганическое соединение**  
 (Растворитель – толуол;  $[Mo]=8 \cdot 10^{-6}$ ,  $[C_4H_6]=2,2 \cdot 10^{-3}$  моль/м<sup>3</sup>;  $T_n=313$  К;  
 Условия формирования комплекса: 300 с, 298 К)

Модифицирующая добавка	Алюминийорганическое соединение	Время полимеризации, с	Выход полимера, %	Содержание 1,2-звеньев, %	$[\eta]$ , м <sup>3</sup> /кг
СНП	$(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$	3600	60	96	0,46
СНП	$(изо-C_4H_9)_2AlOC_2H_5$ *	2400	50	95	0,35
СНП	$(изо-C_4H_9)_3Al$ **	14400	40	94	0,28
Петитоловый спирт	$(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$	3600	40	99	0,16
4-Амилипниклогексан	$(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$	3600	20	93	–
Дибутилсульфид	$(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$	3600	35	90	0,37
2,2,6,6-Тетраметилтиапиклогексан	$(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$	3600	18	90	–
Тиофен	$(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$	8400	27	94	–
Тиофан	$(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$	3600	15	87	–

\* Условия формирования комплекса: 1 ч, 313 К,  $T_n=323$  К.

\*\* Время формирования катализитической системы 1 ч.

комолекулярный аморфный полимер с преимущественным содержанием 1,2-звеньев.

Для исследования кинетических закономерностей процесса полимеризации бутадиена на трехкомпонентных катализитических системах были изучены факторы, влияющие на эффективность катализатора: соотношение компонентов катализитической системы – алюминия к молибдену, модифицирующей добавки к молибдену – и время взаимодействия компонентов.

Известно, что пентахлорид молибдена в ароматических растворителях плохо растворим. Модифицирующие добавки добавляли к суспензии

Таблица 2

**Полимеризация бутадиена на катализитической системе  $MoCl_5$ –СНП– $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$  при разных отношениях компонентов катализатора**  
 (Растворитель – толуол,  $[Mo]=1,1 \cdot 10^{-5}$ ,  $[C_4H_6]=2,2 \cdot 10^{-3}$  моль/м<sup>3</sup>,  $T_n=313$  К)

СНП:Mo	Al:Mo	Время полимеризации, с	Выход полимера, %	Содержание 1,2-звеньев, %
1	1	7200	5	94
1	2	2700	9	93
2	1	2700	7	93
2	2	2700	23	94
2	3	2700	50	95
2	4	1200	50	95
3	4	1200	15	94
4	4	1200	5	93

пентахлорида молибдена в толуоле в мольном соотношении к молибдену 1,8–2 и более, что приводило к полному растворению пентахлорида молибдена.

Данные по полимеризации бутадиена в присутствии наиболее активной катализитической системы, содержащей СНП, приведены в табл. 2. Как следует из таблицы, максимальный выход полимера отвечает отношению СНП: Mo=2. При отношении СНП: Mo более двух резко снижалась каталитическая активность системы, что, очевидно, связано с отравлением катализатора избытком модифицирующей добавки.

Кинетика полимеризации в интервале отношений СНП : Mo = 1–3 была изучена дилатометрическим методом. Кинетические кривые характеризовались некоторым периодом индукции, после которого следовал участок стационарной активности. Зависимость максимальной скорости полимеризации (в точке перегиба кинетической кривой) от отношения СНП : Mo представлена на рис. 1, из которого видно, что активность ка-

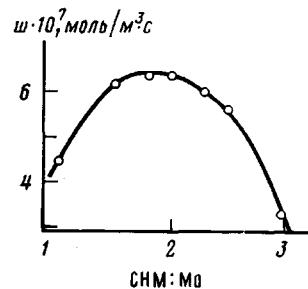


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от исходного отношения СНП : Mo.  $[C_4H_6] = 2 \cdot 10^{-3}$ ,  $[Mo] = 4 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>3</sup>; 313 К

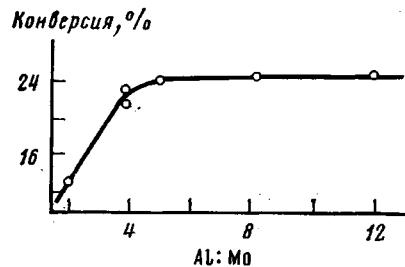


Рис. 2. Зависимость выхода полибутадиена от исходного отношения Al : Mo.  $[Mo] = 4 \cdot 10^{-6}$ ,  $[C_4H_6] = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/м<sup>3</sup>; СНП : Mo = 2; 313 К; время полимеризации 13 мин

титической системы экстремально зависит от отношения СНП : Mo. Максимум активности наблюдали при СНП : Mo в пределах 1,8–2.

На примере системы  $MoCl_5$  – СНП –  $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$  было исследовано также влияние на каталитическую активность отношения Al : Mo. Опыты проводили в оптимальных условиях, т. е. при отношении СНП : Mo, равном 1,8–2. На рис. 2 представлена зависимость скорости полимеризации бутадиена от исходного отношения диэтилэтоксиалюминия к пентахлориду молибдена. Как следует из рис. 2 и данных табл. 2, скорость полимеризации растет пропорционально отношению Al : Mo до значения, равного 4.

В качестве компонентов каталитических систем были использованы такие алюминийорганические соединения, как триэтилалюминий, диэтилэтоксиалюминий, триизобутилалюминий, дизизобутилэтоксиалюминий. В этом ряду уменьшается восстановительная способность алюминийорганических соединений. Оптимальным восстановителем оказался диэтилэтоксиалюминий. Использование триэтилалюминия приводило к более глубокому восстановлению молибдена и, вероятно, поэтому каталитические системы на его основе малоэффективны. Использование изобутильного производного – более мягкого восстановителя – сопровождалось весьма медленной реакцией восстановления пятивалентного молибдена и поэтому требовало продолжительного взаимодействия компонентов каталитической системы и высокой температуры взаимодействия.

Таким образом, для трехкомпонентной каталитической системы были выбраны следующие оптимальные условия отношений компонентов системы и времени формирования катализатора: Al : Mo = 4, модифицирующая добавка : Mo = 1,8 : 2, время формирования катализатора 5 мин при 298 К для систем с участием диэтилэтоксиалюминия, для систем с участием изобутильных производных алюминия время формирования катализатора 1–2 ч при 313–323 К.

Кинетические закономерности полимеризации бутадиена под влиянием каталитической системы  $MoCl_5$  – СНП –  $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$ , изучали в условиях предварительного формирования комплекса: в отсутствие мономера при исходном отношении СНП к молибдену, равном 2, и диэтилэтоксиалюминия к молибдену, равном 4, температуре 298 К,  $[Mo] = 3,5 \cdot 10^{-5}$  моль/м<sup>3</sup>, времени взаимодействия 5 мин. Предварительными опы-

тами показано, что в выбранных условиях взаимодействия наблюдали длительные участки стационарной активности катализатора.

На рис. 3 представлена зависимость стационарной скорости полимеризации от концентрации бутадиена, откуда следует, что в исследуемом интервале наблюдается первый порядок по мономеру. На рис. 3 также представлена зависимость стационарной скорости полимеризации от концентрации катализатора. Как следует из рисунка, в исследованном интервале концентраций катализатора скорость полимеризации пропорциональна концентрации молибдена в первой степени:  $w = k[\text{Mo}][\text{C}_4\text{H}_6]$ .

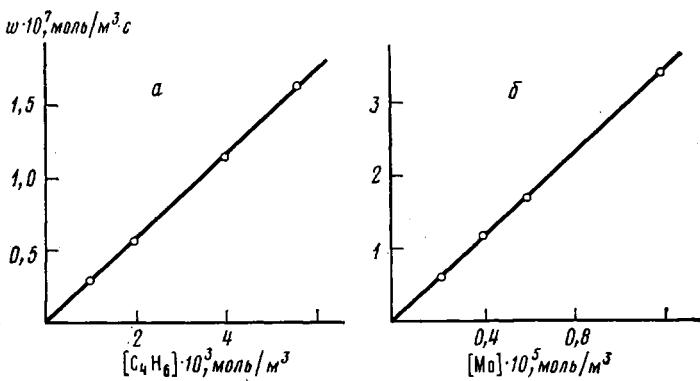


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации бутадиена от концентрации бутадиена (а) и молибдена (б): а  $[\text{Mo}] = 4 \cdot 10^{-6}$  моль/м³; б  $[\text{C}_4\text{H}_6] = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/м³; СНП : Mo = 2, Al : Mo = 4; 313 К

Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости в толуоле при 298 К от конверсии бутадиена. СНП : Mo = 2, Al : Mo = 4;  $[\text{C}_4\text{H}_6] = 4 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{Mo}] = 8 \cdot 10^{-6}$  моль/м³; 313 К

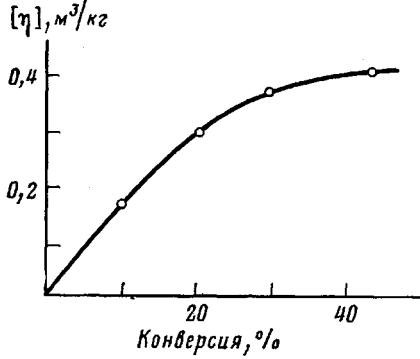


Рис. 4

Была изучена зависимость скорости полимеризации от температуры в пределах 293–313 К. Суммарная энергия активации процесса равна 62,8 кДж/моль.

В результате исследования зависимости характеристической вязкости от конверсии (рис. 4) было показано, что на начальном участке кривой растет характеристическая вязкость с увеличением конверсии мономеров. Это свидетельствует о протекании полимеризации бутадиена в указанном интервале конверсий по механизму «живых цепей».

В табл. 3 представлены данные по полимеризации бутадиена на известных молибденсодержащих катализаторах, а также результаты, полученные нами на модифицированной циглеровской системе. Как следует из таблицы, добавка сульфоксидов нефтяного происхождения приводит к получению гораздо более эффективной катализитической системы.

Таким образом, использование предложенных модифицирующих добавок позволяет значительно повысить активность молибденсодержащих катализаторов 1,2-полимеризации бутадиена.

Таблица 3

**Полимеризация бутадиена под влиянием систем на основе пентахлорида молибдена**  
 $[Mo]=8 \cdot 10^{-6}$ ,  $[C_4H_6]=2,2 \cdot 10^{-3}$  моль/м<sup>3</sup>, 313 К)

Системы	Время полимеризации, с	Выход полимера, %	1,2-звенья, %	$[\eta]$ , м <sup>3</sup> /кг
MoCl <sub>5</sub> —Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> *	16 200	3	97	Нерастворим
MoCl <sub>5</sub> —(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> *	16 200	43	95	0,29
MoCl <sub>5</sub> —CHP—(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> **	3 600	60	96	0,46

\* По данным работы [1].

\*\* Результаты получены авторами данной работы.

Исходный пентахлорид молибдена непосредственно перед использованием очищали от примесей оксихлоридов молибдена, легко возгоняющихся при 373 К и  $p=106$  ГПа.

Сульфоксиды нефтяного происхождения представляют собой смесь циклических сульфоксидов с числом углеродных атомов C<sub>9</sub>—C<sub>12</sub>, содержание групп  $\text{S}=\text{O}$  в СНП составляет 12,4%,  $M=250$ , плотность 10<sup>3</sup> кг/м<sup>3</sup> [2, 3]. СНП сушили в две стадии: сначала откачивали в вакууме до остаточного давления 1,33 Па, после чего выдерживали над прокаленными в вакууме молекулярными ситами (4 Å).

В качестве сульфидов использовали тиациклогексан, 4-амилтиациклогексан, тиофен, 2-гексилтиофан, дибутилсульфид и др.

Растворители и мономер очищали и сушили согласно методикам, принятым при работе с металлоорганическими соединениями.

Опыты по полимеризации бутадиена проводили в ампулах в атмосфере аргона. Загружали необходимое количество мелкодисперсного пентахлорида молибдена, толуола и модифицирующей добавки, после чего к растворившемуся молибденовому комплексу добавляли алюминийорганическое соединение. Кинетику полимеризации бутадиена изучали в дилатометрах, снабженных магнитной мешалкой. При определении порядков реакции по компонентам концентрацию молибдена изменяли от  $2 \cdot 10^{-6}$  до  $1,2 \cdot 10^{-5}$  моль/м<sup>3</sup>, а бутадиена — в пределах от  $10^{-3}$  до  $6 \cdot 10^{-3}$  моль/м<sup>3</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Dawans F., Teyssie Ph. Bull. chim. France, 1967, № 8, с. 2930.
2. Муринов Ю. И., Монаков Ю. Б., Шумаева З. Г., Марина Н. Г., Колосницын В. С., Никитин Ю. Е., Рафиков С. Р. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 12, с. 2790.
3. Никитин Ю. Е., Муринов Ю. И., Розен А. М. Успехи химии, 1976, т. 45, вып. 12, с. 2233.

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

Поступила в редакцию  
28.IV.1981

УДК 541.64 : 547.39 : 539.2 : 543.422.23

#### СТРУКТУРА СОПОЛИМЕРОВ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПО ДАННЫМ МЕТОДА ЯМР-<sup>13</sup>C

*Русак А.Ф., Савинова И.В., Евдаков В.П.*

Синтетические полиамфолиты на основе слабых непредельных кислот (акриловой (АК) и метакриловой) и слабых непредельных оснований (2-метил-5-винилпиридин (МВП) и 2-винилпиридин) изучены в целом ряде работ [1—4]. Как правило, их получают методом радикальной сополимеризации мономеров в массе или в растворе; считалось установленным, что такие соединения являются линейными статистическими сополимерами следующей структуры: