

УДК 541(64+127):547.315.3

**ПРИРОДА И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ
СТАДИЙ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА
НА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩЕЙ ДИТИОСИСТЕМЕ**

Азизов А. Г., Насиров Ф. А., Алиев В. С.

Изучены кинетические закономерности и природа элементарных стадий процесса полимеризации бутадиена в присутствии каталитической системы на основе органического дитиопроизводного никеля и алкилалюминийхлорида. Показан многостадийный и многоцентровый характер образования активных центров при взаимодействии компонентов катализатора, обусловливающий асимптотическую зависимость продолжительности индукционного периода на кинетических кривых полимеризации от произведения концентраций никеля и алюминия. Основными элементарными стадиями полимеризации бутадиена в присутствии дитиосистемы являются обмен ацидолигандов, алкилирование, рост цепи, передача на мономер, бимолекулярная дезактивация, окислительно-восстановительное ограничение с участием алюминийорганического соединения. Определены кинетические параметры этих стадий.

Нами установлено, что дитиокарбамат никеля, описанный ранее в качестве компонента катализатора синтеза высокомолекулярного стереорегулярного 1,4-*цис*-полибутидиена [1] и катализатора олигомеризации и соолигомеризации стирола [2, 3], в сочетании с алкилалюминийхлоридом является высокоэффективным катализатором полимеризации бутадиена в низкомолекулярный полибутидиен с преимущественной 1,4-*цис*-структурой и ММ до 5000.

В настоящей работе сообщены итоги исследования кинетических закономерностей и природы элементарных стадий полимеризации бутадиена под влиянием никельсодержащей дитиосистемы.

В работе использовали бутадиен с содержанием основного вещества 97,0%. В качестве примесей присутствовали бутен-1 (1,65%), бутен-2 (0,55%), этан+пропан+этлен+пропилен (0,8%).

Дизтилдитиокарбамат никеля очищали перекристаллизацией из толуольного раствора ($T_{пл}=399$ К). В качестве алюминийорганического соединения использовали этилалюминийхлорид с соотношением $Cl:Al=1,3$, в виде толуольного раствора (10–20%).

Подготовку реагентов и проведение экспериментов осуществляли по методикам, принятым в работе с металлорганическими соединениями.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом. Микроструктуру полибутидиена определяли ИК-спектроскопически, согласно [4], а ММ вычисляли из значений характеристической вязкости толуольного раствора при 298 К [5].

В отличие от известных никельсодержащих систем типа Циглера – Натта [6, 7] при проведении полимеризации бутадиена в присутствии дитиосистемы форма кинетических кривых зависит от условий приготовления катализатора и проведения процесса и меняется от S-образного (автокаталитический характер) до пологого (рис. 1).

Зависимость продолжительности индукционного периода на кинетических кривых от произведения концентраций соединений никеля и алюминия носит асимптотический характер (рис. 2). Этот факт, наряду со вторым порядком по алюминию, наблюдаемым при соотношениях $Al:Ni \leq 10$ (рис. 1), согласуется со следующей схемой образования активных центров ($RNiX \leftarrow A$), установленной также ранее для карбоксилатных и ацетил-ацетонатных систем [6, 8].

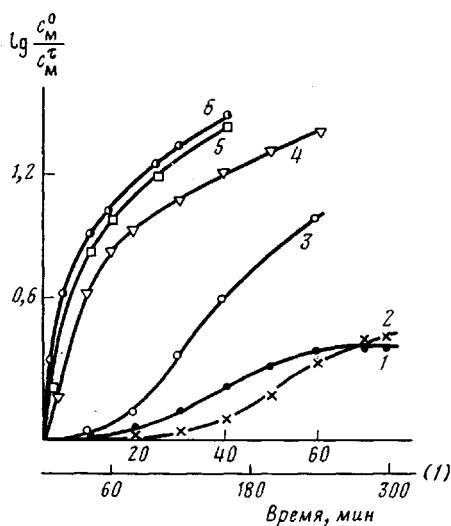


Рис. 1

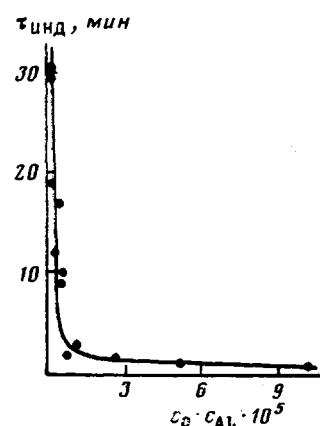
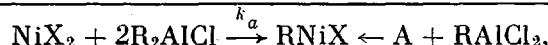
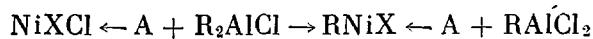
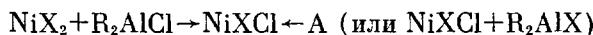


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации бутадиена от концентрации соединения алюминия (без предварительного формирования катализатора). Условия полимеризации: $c_0=1 \cdot 10^{-3}$, $c_m=3,0$ моль/л; $T=298$ К; $c_{Al} \cdot 10^3=1$ (1), 3 (2), 5 (3), 10 (4), 50 (5), 100 моль/л (6)

Рис. 2. Зависимость продолжительности $\tau_{инд}$ от произведения концентраций соединений никеля и алюминия



где X — дитиогруппа; A — молекула алюминийорганического соединения; k_a — суммарная константа скорости образования потенциальных центров.

Скорость полимеризации пропорциональна концентрациям соединения никеля и бутадиена в первой степени. Однако после начального периода ускорения полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых

$\left(\lg \frac{C_m^0}{C_m^\tau} = k_{\text{эфф}} \tau \right)$ не сохраняются прямолинейными, что свидетельствует о дезактивации центров роста или о переходе более реакционноспособных центров в менее реакционноспособные.

Экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую в координатах уравнения (1) (рис. 3), что свидетельствует о наличии бимолекулярного механизма дезактивации центров роста

$$\frac{k_{\text{эфф}}^{\text{макс}}}{k_{\text{эфф}}} = 1 + k_d N_p^{\text{макс}} (\tau - \tau_{\text{макс}}), \quad (1)$$

где $k_{\text{эфф}} = k_p N_p$ (k_p — константа скорости роста, N_p — концентрация центров роста); $k_{\text{эфф}}^{\text{макс}}$ — максимальное значение эффективной константы; $N_p^{\text{макс}}$ — концентрация центров роста, соответствующая максимальной скорости; k_d — константа скорости бимолекулярной дезактивации; τ — время полимеризации; $\tau_{\text{макс}}$ — время достижения максимальной скорости ($\tau > \tau_{\text{макс}}$).

Наличием бимолекулярной дезактивации, обладающей, как будет показано ниже, большей энергией активации, чем рост цепи, обусловлен и экстремальный характер температурной зависимости скорости полимеризации без предварительного формирования катализатора, представленной на рис. 4 в координатах уравнения Аррениуса. При повышении температуры концентрация центров роста падает быстрее, чем увеличивается константа скорости роста, что в конечном итоге и приводит к уменьшению

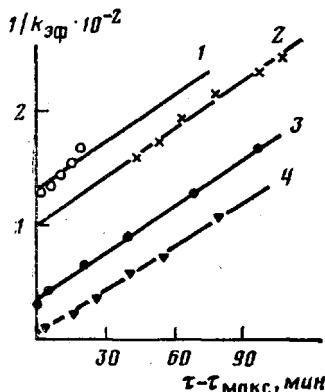


Рис. 3

Рис. 3. Аноморфозы кривых дезактивации центров в координатах уравнения второго порядка (1) при различных температурах. $c_0=2,5 \cdot 10^{-4}$; $c_m=3,0$ моль/л; Al : Ni = 100 : 1; температура полимеризации 298 (1), 308 (2), 318 (3), 323 K (4)

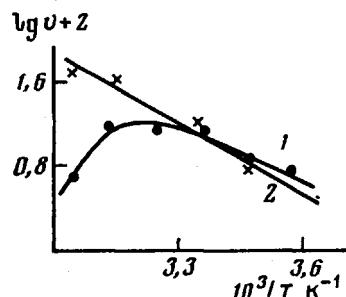


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации от температуры в координатах уравнения Аррениуса без предварительного формирования (1) и при предварительном формировании катализатора (2)

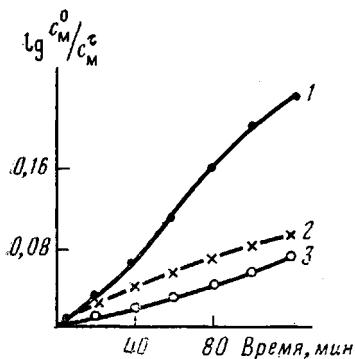


Рис. 5

Рис. 5. Влияние времени формирования катализатора на ход кинетических кривых полимеризации. Условия формирования: $c_0=1,36 \cdot 10^{-4}$ моль/л; Al : Ni = 100 : 1; $c_m=0,24$ моль/л; $T=273$ K; время, мин: 1 – 10; 2 – 30; 3 – 60. Условия полимеризации: $c_0=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $c_m=3,0$ моль/л; Al : Ni = 100 : 1; $T=298$ K

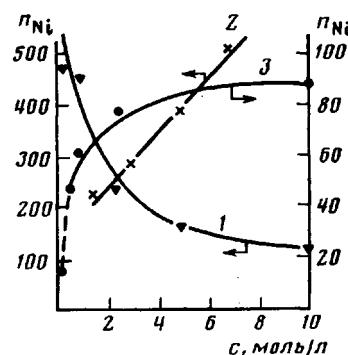


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость числа полимерных цепей от концентраций соединения никеля (1), бутадиена (2) и соединения алюминия (3). n_{Ni} – число полимерных цепей на один атом Ni. 1 – $c_0 \cdot 10^4$, 2 – c_m , 3 – $c_{Al} \cdot 10^2$

значения $k_{\text{д}}^2$ и экстремальной зависимости скорости полимеризации от температуры. Значение энергии активации, рассчитанное на первом участке кривой, составляет 41,8 кДж/моль.

В случае предварительного формирования катализатора форма кинетических кривых и значение скорости полимеризации сильно зависят от условий формирования, в частности от времени (рис. 5). Максимальная скорость полимеризации при этом монотонно возрастает по мере увеличения температуры, а энергия активации составляет 43,9 кДж/моль (рис. 4).

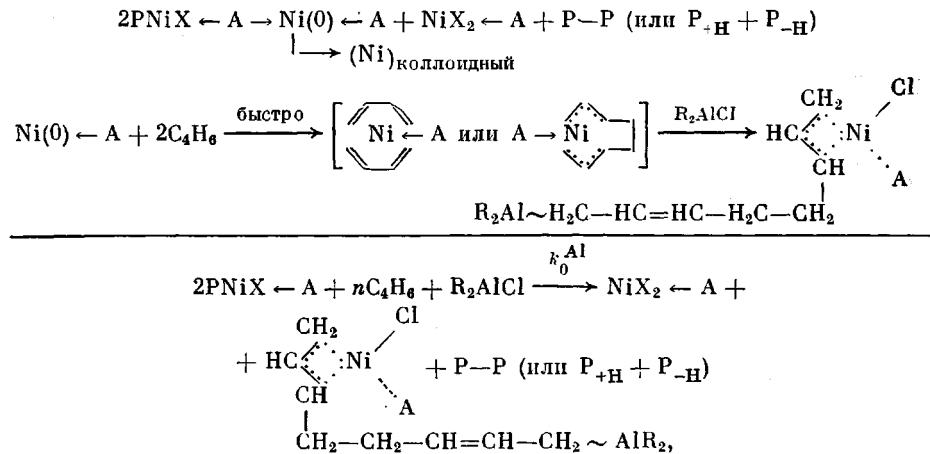
Совокупность изложенных выше результатов свидетельствует о многоцентровом характере дитиосистемы, обусловленном присутствием двух типов ацидолигандов – дитиогруппы и хлора. Центры, содержащие в своем составе дитиогруппы, более реакционноспособны на стадии роста цепи, но менее стабильны по отношению к бимолекулярной дезактивации. Наоборот, хлорсодержащие центры, по-видимому, менее активны на стадии роста, но более стабильны.

Одной из основных реакций ограничения цепи при полимеризации бу-

тадиена на никелевых системах является реакция передачи на мономер [6], имеющая место и в случае дитиосистемы. Об этом свидетельствует, в частности, значительное возрастание концентрации полимерных молекул при увеличении концентрации мономера, причем число полимерных цепей, приходящихся на один атом никеля, доходит до 500 (рис. 6).

Другой реакцией ограничения может быть передача на алюминийорганическое соединение, с чем согласуется рост числа полимерных цепей с увеличением концентрации алюминия (рис. 6). Однако известно [7], что в случае стабильно действующей, но менее активной катализитической системы (стеарат никеля+диэтилалюминийхлорид) заметная передача цепи на алюминийорганическое соединение отсутствует. При этом отсутствует также зависимость ММ от концентрации соединения никеля. В отличие от этого ММ полибутидена, полученного с участием дитиосистемы (без предварительного формирования), уменьшается с ростом как концентрации никеля, так и алюминия. Следует отметить, что зависимость ММ от концентрации соединения никеля наблюдается при высоких конверсиях мономера (выше 60%), когда число полимерных цепей в системе намного превышает начальную концентрацию соединения никеля, и поэтому данная зависимость не может быть объяснена бимолекулярной дезактивацией центров роста.

Сопоставление полученных данных с литературными дает основание предположить, что процессы, приводящие к наблюдаемым зависимостям ММ от концентраций соединений никеля и алюминия, взаимосвязаны. Можно предположить следующую общую схему протекания этих процессов:



где P — растущая цепь; k_{0A1} — суммарная константа скорости ограничения цепи с участием алюминийорганического соединения.

В этом процессе алюминийорганическое соединение прежде всего выступает не как агент передачи в общепринятом смысле, а как окислитель, переводящий $\text{Ni}(0)$ в Ni^{2+} [9]. В результате этих реакций в системе возрастает, с одной стороны, доля малоактивных хлорсодержащих центров, и, с другой, — число полимерных цепей, прекративших свой рост по бимолекулярному механизму, и в этом смысле данный процесс является процессом ограничения цепи.

В процессе окислительно-восстановительного ограничения цепи происходит расход алюминийорганического соединения. Поэтому при соотношении $Al : Ni \leq 2$ процесс полимеризации останавливается, не обеспечивая максимального выхода полимера (рис. 1). Введение новой порции алюминийорганического соединения приводит к возобновлению процесса полимеризации.

Таким образом, изложенные выше результаты показывают, что основными элементарными стадиями полимеризации бутадиена в присутствии никельсодержащей дитиосистемы являются обмен ацидоглигандов, алкирирование, рост цепи, передача на мономер, бимолекулярная дезактивация.

и окислительно-восстановительное ограничение с участием алюминийорганического соединения.

Как известно, при бимолекулярном механизме дезактивации центров скорость координационно-ионной полимеризации в общем случае выражается уравнением [10]

$$v_{\text{п}} = \frac{k_p k_i c_m^2}{\sum_{j=1}^m k_{0j-1} c_{0j-1}^{\alpha j-1} + k_0^m c_m} \frac{c_0 - c_0 e^{-k_a c_{\text{Al}}^v \tau}}{1 + k_d \tau (c_0 - c_0 e^{-k_a c_{\text{Al}}^v \tau})},$$

где k_a , k_i , k_{0j-1} — константы скоростей образования потенциальных и истинных центров и суммарного процесса ограничения (за исключением передачи цепи на мономер) соответственно; c_0 — начальная концентрация соединения никеля; c_{Al} — концентрация алюминийорганического соединения; c_m — концентрация мономера; c_{0j-1} — концентрация агента передачи цепи; k_0^m — константа скорости передачи цепи на мономер; v — порядок скорости реакции образования потенциальных центров.

Первый порядок по мономеру может быть получен в том случае, если основной реакцией ограничения является передача на мономер, или если другие реакции ограничения также имеют первый порядок по мономеру. В случае дитиосистемы, по-видимому, осуществляется последний вариант, поскольку, как предположено, кроме передачи на мономер имеет место процесс окислительно-восстановительного ограничения, в котором принимают участие и молекулы мономера. Тогда при условиях $\sum_{j=1}^m k_{0j-1} = k_0^{\text{Al}}$,

$c_{0j-1}^{\alpha j-1} = c_{\text{Al}}^l c_m$ и $k_i = k_0^{\text{Al}} c_{\text{Al}}^l + k_0^m$ (где l — порядок окислительно-восстановительного ограничения по алюминию) получим следующие уравнения.

Для общей скорости полимеризации ($v_{\text{п}}$)

$$v_{\text{п}} = k_p c_m \frac{(1 - e^{-k_a c_{\text{Al}}^l \tau}) c_0}{1 + k_d \tau (1 - e^{-k_a c_{\text{Al}}^l \tau}) c_0} \quad (2)$$

Для расхода мономера на нисходящей ветви кинетической кривой скорость — время

$$\lg \frac{c_m^{\text{макс}}}{c_m \tau} = \frac{k_p}{k_d} \lg [1 + k_d N_p^{\text{макс}} (\tau - \tau_{\text{макс}})] \quad (3)$$

Для степени полимеризации при высоких конверсиях мономера

$$\frac{1}{P_{\text{п}}} = \frac{k_0^m}{k_p} + \frac{k_0^{\text{Al}}}{k_p c_m} c_{\text{Al}}^l c_0, \quad (4)$$

где $c_m^{\text{макс}}$ — концентрация мономера, соответствующая максимальной скорости.

Уравнения (2)–(4) хорошо описывают экспериментальные данные и совместное их решение с помощью ЭВМ при предположении $v=2$ позволяет вычислить значения кинетических параметров элементарных стадий и $N_p^{\text{макс}}$. Процесс вычисления констант k_a , k_p , k_d , $N_p^{\text{макс}}$ заключается в решении систем уравнений (2) и (3) с минимизацией функционала $F_{\text{кин}}$, представляющего собой сумму квадратов отклонений между экспериментальными и рассчитанными значениями концентраций [11]. В табл. 1 представлено сравнение экспериментальных и расчетных значений расхода мономера при различных температурах, а в табл. 2 приведены рассчитанные значения констант скоростей и энергии активации.

Проведенные вычисления показывают, что скорости реакций передачи цепи на мономер ($v_0^m = k_0^m N_p c_m$) и окислительно-восстановительного ограничения ($v_0^{\text{Al}} = k_0^{\text{Al}} c_{\text{Al}} N_p^2$) при идентичных условиях сравнимы. Максимальная концентрация центров роста составляет 13–44% от исходной кон-

Таблица 1

**Сравнение экспериментальных и расчетных значений расхода мономера
при различных температурах**
(Условия полимеризации: $c_0=2,5 \cdot 10^{-4}$; $c_m=3,0$ моль/л; Al : Ni = 100 : 1)

Время, мин	$c_m^{\text{эксп}}$	$c_m^{\text{расч}}$	$c_m^{\text{эксп}}$	$c_m^{\text{расч}}$	$c_m^{\text{эксп}}$	$c_m^{\text{расч}}$	$c_m^{\text{эксп}}$	$c_m^{\text{расч}}$
	298 К		308 К		318 К		328 К	
10	0,92	0,95	1,26	1,20	1,23	1,26	0,44	0,39
20	1,69	1,65	1,77	1,75	1,65	1,62	0,65	0,62
30	2,04	2,00	2,03	2,01	1,84	1,85	0,76	0,76
40	2,21	2,21	2,18	2,17	1,98	1,99	0,84	0,86
50	2,33	2,34	2,27	2,27	2,06	2,08	0,90	0,93
60	2,41	2,44	2,33	2,35	2,13	2,16	0,94	0,99

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации бутадиена в присутствии дитиосистемы
(Условия полимеризации: $c_0=2,5 \cdot 10^{-4}$; $c_m=3,0$ моль/л; Al : Ni = 100 : 1)

$T_{\text{п}}, \text{К}$	$N_p^{\text{макс}, \% \text{ от } c_0}$	Константы скоростей элементарных стадий				
		k_a л ² /моль ² · мин	k_p	k_d	k_s	$(k_0^{\text{Al}})_{\text{эфф}}^*$
						л/моль · мин
288	44	67	437	349		
298	36	91	898	1076	12	11
308	28	183	967	1376		
318	20	239	1415	3028		
328	13	—	2538	4220		

$$*(k_0^{\text{Al}})_{\text{эфф}} = k_0^{\text{Al}} c_1^1 \text{Al}.$$

Примечание. Рассчитанные по данным табл. 2 значения энергии активации составляют: $E_a = 34,3$; $E_p = 30,5$; $E_d = 49,7$ кДж/моль.

центрации никеля и уменьшается по мере возрастания температуры, а энергия активации бимолекулярной дезактивации превосходит энергию активации роста на 19,2 кДж/моль.

ЛИТЕРАТУРА

- Пат. 916000 (Англия).—Опубл. в РЖХим, № 7, 7c118.
- Азизов А. Г., Ахмедов Д. Б., Мамедов Х. З. В кн: Тез. докл. Всесоюз. конф. молодых ученых-химиков «Современные проблемы физической химии». М.: НИИТЭХИМ, 1980, с. 8.
- Азизов А. Г., Ахмедов Д. Б., Алиев С. М. Нефтехимия, 1981, т. 21, № 2, с. 191.
- Хаслам Дж., Виллис Г. А. Идентификация и анализ полимеров. М.: Химия, 1971, с. 172.
- Родионова Т. А., Туроев Б. С., Шилова Г. Н., Шилов А. Д. Пром-сть СК, 1978, № 7, с. 8.
- Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Металлорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1982, 511 с.
- Lee D. H., Hsu C. C. J. Appl. Polymer Sci., 1981, v. 26, № 2, p. 653.
- Фельдблум В. Ш. Димеризация и диспропорционирование олефинов. М.: Высш. шк., 1978. 208 с.
- Шмидт Ф. К., Сараев В. В., Ларин Г. М., Липович В. Г., Миронова Л. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, № 8, с. 2136.
- Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлорганических катализаторах. М.: Химия, 1976, с. 308.
- Применение вычислительной математики в химической кинетике/Под ред. Полака Л. С. М.: Наука, 1969. 279 с.

Институт нефтехимических процессов
им. Ю. Г. Мамедалиева АН АзССР

Поступила в редакцию
16.VII.1985

NATURE AND KINETIC PARAMETERS OF ELEMENTARY STAGES
OF POLYMERIZATION OF BUTADIENE ON NICKEL-CONTAINING
DITHIOSYSTEM

Azizov A. G., Nasirov F. A., Aliev V. S.

S u m m a r y

The kinetic regularities and nature of elementary stages of polymerization of butadiene in the presence of catalytic system on the basis of nickel organic dithioderivative and alkylaluminium chloride have been studied. The multistage and multicentre character of formation of active centres during interaction of catalyst components is shown resulting in the asymptotic dependence of the induction time on the product of nickel and aluminium concentrations. The main elementary stages of polymerization of butadiene in the presence of the dithiosystem are the exchange of acidoligands, alkylation, chain propagation, transfer to monomer, bimolecular deactivation, redox limitation with participation of the organoaluminium compound. The kinetic parameters of these stages have been determined.