

УДК 541(64+127):547.315.2

КИНЕТИКА *цис*-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ДИКРЕЗИЛДИТОФОСФАТ КОБАЛЬТА(II)-ЭТИЛАЛЮМИНИЙСЕСКВИХЛОРИД

© 1995 г. Н. Н. Глебова, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 02.08.94 г.

Проведено кинетическое исследование *цис*-полимеризации бутадиена под влиянием катализатора (дикрезилдитофосфат)₂Co-Et₃Al₂Cl₃. Определены порядки скорости реакции по мономеру и катализатору, температурная зависимость скорости полимеризации, концентрация активных центров и константа скорости роста цепи.

Среди известных катализитических систем координационного типа для промышленного производства *цис*-полибутадиена привлекают внимание кобальтовые катализитические системы, процесс полимеризации бутадиена на которых не сопровождается нежелательной побочной реакцией образования его линейных димеров. Наибольший интерес представляют гомогенные кобальтовые системы, состоящие из растворимых в углеводородах соединений кобальта: карбоксилатов (нафтената, октаноата), ацетилацетонатов Co(II) или Co(III), комплексов CoCl₂ с электронодонорами (пиридином, спиртом) и сокатализаторов – алкиалюминийхлоридов [1 - 5]. Если в качестве сокатализатора применяют диалкилалюминийхлорид, то требуется дополнительный активатор, в качестве которого чаще всего используют воду. Катализаторы, содержащие алкиалюминийсесквихлорид, проявляют высокую активность без введения воды. Обычно процесс полимеризации проводят при молярном соотношении Al : Co = 100 - 200 и выше [1, 3, 4]. Такое высокое соотношение Al : Co является существенным недостатком кобальтовых катализитических систем, так как наличие в зоне реакции значительного количества алкиалюминийхлоридов создает условия для протекания вторичных катионных процессов, приводящих, в частности, к гелеобразованию в полимере, алкилированию толуола бутадиеном с возникновением бутентолила, имеющего неприятный запах. Роль вторичных процессов возрастает при использовании алкиалюминийсесквихлорида вместо R₂AlCl.

Изучению кинетических закономерностей полимеризации бутадиена под влиянием кобальтовых катализаторов посвящен целый ряд работ [6 - 18]. В большинстве из них [6, 7, 9 - 11, 15, 17] для систем, содержащих различные соединения кобальта, были установлены первые порядки скорости по-

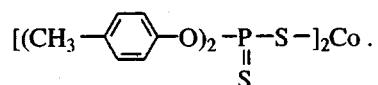
лимеризации по мономеру и катализатору. Во всех этих работах в качестве алюминийорганического компонента использовали диалкилалюминийхлорид. В работе Ван де Кампа [12] для катализитической системы ацетилацетонат кобальта(III)-этилалюминийсесквихлорид получено уравнение скорости полимеризации бутадиена, из которого следует отличная от первого порядка зависимость от концентрации мономера.

В настоящей работе изучены кинетические закономерности *цис*-полимеризации бутадиена в толуоле под влиянием катализитической системы, состоящей из дикрезилдитофосфата кобальта(II) [(ДКДТФ)₂Co]¹ и этилалюминийсесквихлорида (ЭАСХ). В выбранных нами условиях полимеризация эффективно протекает при молярном соотношении Al : Co = 10 вместо обычно применяемого соотношения 100 и выше.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Толуол и бутадиен очищали по методикам, принятым при работе с металлоорганическими соединениями, чувствительными к кислороду и влаге. Циклопентадиен (ЦПД) перегоняли перед проведением опытов по ингибираванию полимеризации и готовили его раствор в толуоле. (ДКДТФ)₂Co (синтезирован в Институте нефтехимических процессов АН Азербайджана) обезвоживали в толуольном растворе отгонкой азеотропной смеси толуол–вода.

Опыты по полимеризации бутадиена проводили в толуольном растворе в атмосфере сухого очищенного аргона. Кинетику полимеризации



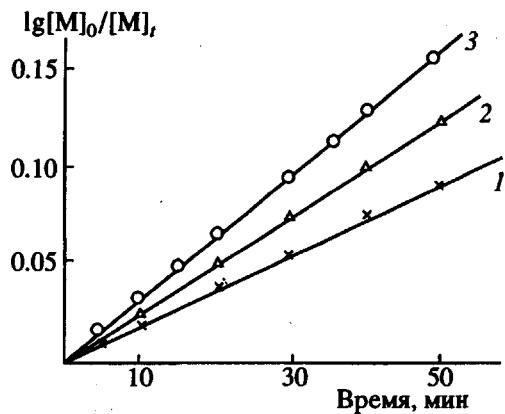


Рис. 1. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых полимеризации бутадиена на системе $(ДКДТ\Phi)_2Сo$ -ЭАСХ. $[C_4H_6]_0 = 0.5$ (1), 1.0 (2) и 2.0 моль/л (3); $[кат]_0 = 1 \times 10^{-4}$ моль/л; температура полимеризации 10°C.

изучали дилатометрическим методом. Дилатометры заполняли на вакуумной установке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых полимеризации бутадиена под влиянием системы $(ДКДТ\Phi)_2Сo$ -ЭАСХ прямошлинейны до высоких степеней конверсии, что свидетельствует о стационарном протекании процесса (рис. 1).

Начальную скорость полимеризации рассчитывали по тангенсу угла наклона полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых. Зависимость начальной скорости полимеризации от начальной концентрации катализатора исследована при 10°C в диапазоне концентраций соли кобаль-

та 0.7×10^{-4} - 2.5×10^{-4} моль/л при $[C_4H_6]_0 = 1$ моль/л. Порядок реакции по катализатору, определенный из зависимости $\lg w_0 - \lg [кат]_0$, равен 1.0 ± 0.2 (рис. 2а).

Зависимость начальной скорости полимеризации от начальной концентрации мономера изучали при 10°C в диапазоне концентраций бутадиена 0.5 - 2 моль/л при $[кат]_0 = 1 \times 10^{-4}$ моль/л. Как следует из рис. 1, с увеличением начальной концентрации мономера наблюдается возрастание угла наклона полулогарифмических анаморфоз, что свидетельствует о несоблюдении первого порядка по мономеру. В самом деле рассчитанный из зависимости $\lg w_0 - \lg [C_4H_6]_0$ порядок реакции по мономеру оказался равным 1.4 ± 0.1 (рис. 2б). Порядок реакции по мономеру, больший единицы, может быть объяснен в рамках кинетической схемы, предполагающей, что рост полимерной цепи происходит на активном центре, с которым координационно связана молекула бутадиена и которая вытесняется в цепь второй молекулой. На основании этой схемы в работе [18] выведено уравнение, описывающее расход мономера во времени

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

где K_e – константа нестабильности (обратная величина константы комплексообразования) комплекса бутадиена с активным центром; k_p – константа скорости роста цепи; a_0 – начальная концентрация активных центров.

В работе [18] выведено также уравнение

$$\frac{[M]_0}{w_0} = \frac{1}{k_p a_0} + \frac{K_e}{k_p a_0} \frac{1}{[M]_0}, \quad (2)$$

позволяющее из зависимости $\frac{[M]_0}{w_0} - \frac{1}{[M]_0}$ легко

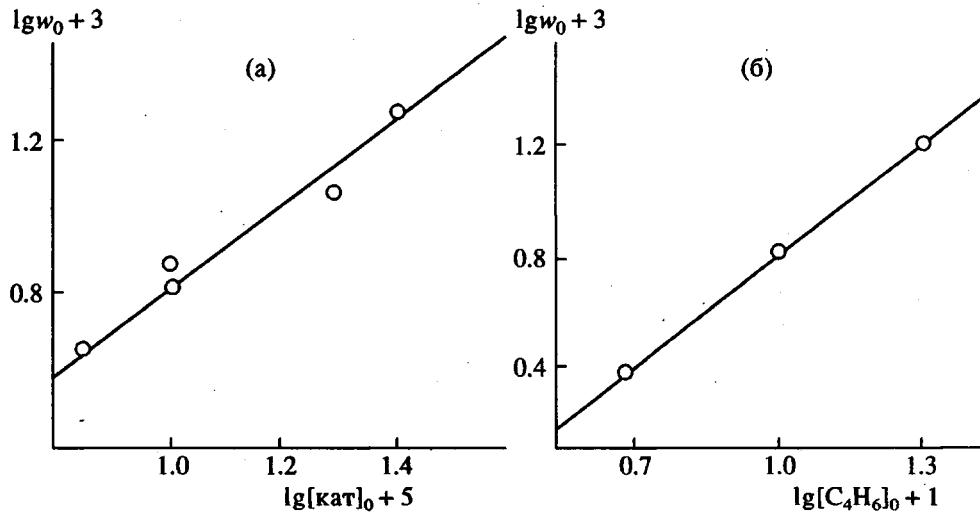


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации C_4H_6 при 10°C под влиянием системы $(ДКДТ\Phi)_2Сo$ -ЭАСХ от исходных концентраций катализатора (а) и мономера (б). а – $[C_4H_6]_0 = 1$ моль/л; б – $[кат]_0 = 1 \times 10^{-4}$ моль/л.

найти K_e . Из этой зависимости (рис. 3) нами получено значение K_e , равное 0.7 моль/л.

С учетом найденной величины K_e , кинетика расхода мономера при его разных исходных концентрациях удовлетворительно описывается одной прямой в соответствии с уравнением (1) (рис. 4).

Порядок скорости реакции по мономеру, отличный от единицы ($n = 1.50 \pm 0.03$), установлен также при полимеризации бутадиена под действием системы $\text{Co}(\text{нафтенат})_2\text{-ЭАСХ}$ в тех же условиях проведения процесса, что и на системе $(\text{ДКДТФ})_2\text{Со-ЭАСХ}$ (рис. 5). Значение константы нестабильности комплекса бутадиена с данным катализатором составляет 0.8 моль/л.

Несмотря на то, что комплексы молекул мономера с активными центрами изученных кобальтовых катализаторов обладают небольшой стабильностью, они, как установлено выше, оказывают влияние на кинетику полимеризации.

Температурная зависимость скорости полимеризации бутадиена под действием системы $(\text{ДКДТФ})_2\text{Со-ЭАСХ}$ была изучена в интервале 10 - 50°C при концентрациях мономера и катализатора, равных 1 и 1×10^{-4} моль/л соответственно. Экспериментальные данные представлены на рис. 6. Рассчитанная по ним эффективная энергия активации процесса полимеризации составляет 34.3 ± 5.8 кДж/моль.

Для нахождения концентрации действующих активных центров a_0 был использован метод дозированного ввода ингибитора [19], которым для кобальтовой системы так же, как для титановой [20] и лантанидной [21], является ЦПД. Раствор свежеперегнанного ЦПД в толуоле вводили в раствор катализатора до начала полимеризации. График уменьшения начальной скорости полимеризации бутадиена от количества введенного ЦПД приведен на рис. 7. Экстраполируя эту зависимость к нулю, можно найти, какую долю от общего количества кобальта составляют катализически активные центры. Из рис. 7 видно, что их концентрация равна 43% от содержания соединения кобальта. Для расчета константы скорости роста цепи k_p можно воспользоваться графической зависимостью на рис. 4, полученной в координатах уравнения (1). Из значения тангенса угла наклона прямой, равного произведению $k_p a_0$, зная концентрацию активных центров a_0 , легко найти k_p , которая составляет 260 л/моль мин. Практически то же значение k_p получено из отрезка, отсекаемого на оси ординат графической зависимости в координатах уравнения (2) на рис. 3 и равного $\frac{1}{k_p a_0}$ ($k_p = 230$ л/моль мин). Средняя величина константы

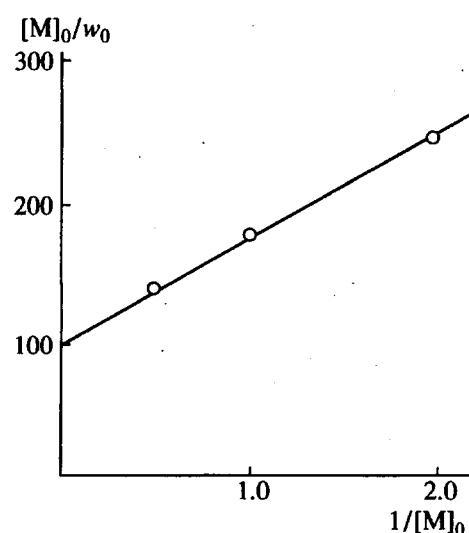


Рис. 3. Зависимость $[M]_0/w_0$ от обратной начальной концентрации мономера при полимеризации бутадиена на системе $(\text{ДКДТФ})_2\text{Со-ЭАСХ}$; $[\text{кат}]_0 = 1 \times 10^{-4}$ моль/л; 10°C.

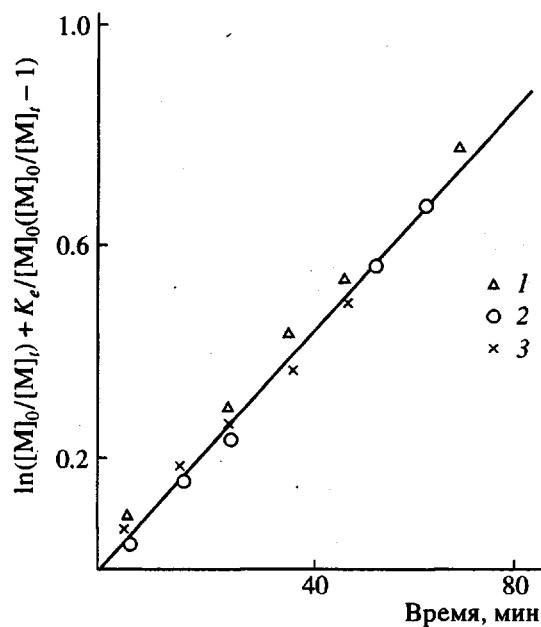


Рис. 4. Кинетика расхода мономера в координатах уравнения (1). Катализатор $(\text{ДКДТФ})_2\text{Со-ЭАСХ}$. $[\text{C}_4\text{H}_6]_0 = 0.5$ (1), 1.0 (2) и 2.0 моль/л (3); $[\text{кат}]_0 = 1 \times 10^{-4}$ моль/л; 10°C.

скорости роста цепи в процессе полимеризации бутадиена при 10°C на системе $(\text{ДКДТФ})_2\text{Со-ЭАСХ}$ составляет 245 л/моль мин.

На примере кобальтовых катализических систем на основе дитиофосфата кобальта установлена высокая доля использования металла в активных центрах (43% в случае исследованной нами

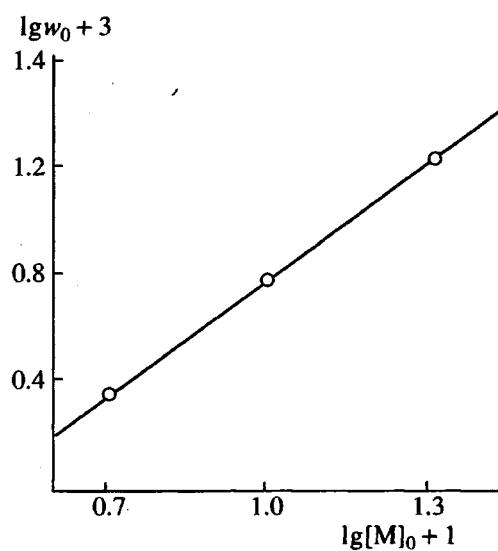


Рис. 5. Определение порядка скорости реакции по мономеру при полимеризации бутадиена на системе (нафтенат)₂Со-ЭАСХ; [кат]₀ = 1×10^{-4} моль/л; 10°C.

системы; до 57%, согласно данным работы [17], в которой была изучена система бисдитиофосфат кобальта-Et₂AlCl, Al : Со = 100).

Можно полагать, что это и определяет значительные скорости полимеризации бутадиена под влиянием всех кобальтовых катализаторов при малых абсолютных концентрациях соединения кобальта (обычно от 2×10^{-5} до 2×10^{-4} моль/л).

В процессе катализической полимеризации бутадиена на системе Ti₂Cl₂-(изо-Bu)₃Al, по данным работы [20], принимает участие не более 2% от всех атомов титана. Правда, титансодержащие активные центры гораздо более реакционноспособны: $k_p = 7700$ л/моль мин (при 25°C).

Как показано в работе [17], рассчитанные для системы бисдитиофосфат кобальта-Et₂AlCl константы скорости роста цепи оказались равными 6 л/моль мин при температуре полимеризации 15°C и 15 л/моль мин при 25°C, что существенно ниже величины k_p , полученной нами для системы (ДКДТФ)₂Со-Et₃Al₂Cl₃ ($k_p = 245$ л/моль мин при 10°C). Более высокая реакционноспособность активных центров в последней системе, возможно, связана со способом приготовления катализатора и большей электроакцепторной способностью этиалюминийсесквихлорида по сравнению с диэтиалюминийхлоридом, обусловливающей большую каталитическую активность его комплекса с кобальторганическим соединением. В пользу этого, по-видимому, свидетельствует порядок скорости полимеризации бутадиена по мономеру (больше единицы) на кобальтовой системе с участием Et₃Al₂Cl₃ по сравнению с первым порядком на системе с участием Et₂AlCl [17]. Это обстоятельство можно объяснить большей координационной способностью кобальта в каталитическом комплексе по отношению к бутадиену в системе, включающей этиалюминийсесквихлорид.

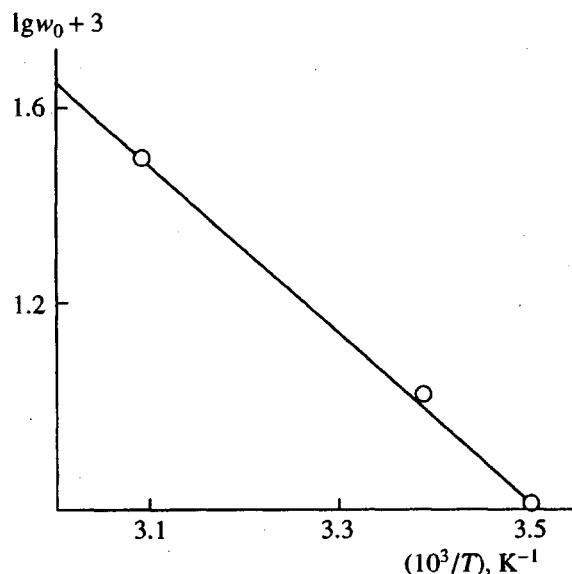


Рис. 6. Зависимость начальной скорости полимеризации бутадиена от температуры в координатах уравнения Аррениуса. Система (ДКДТФ)₂Со-ЭАСХ. [C₄H₆]₀ = 1 моль/л; [кат]₀ = 1×10^{-4} моль/л.

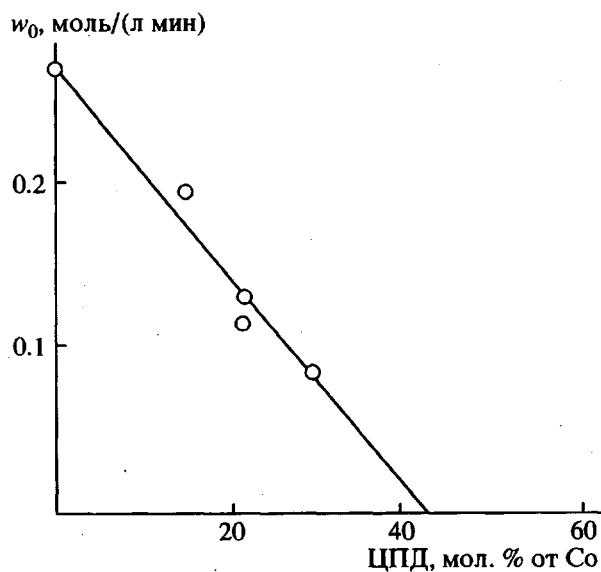


Рис. 7. Зависимость начальной скорости полимеризации бутадиена на системе (ДКДТФ)₂Со-ЭАСХ от концентрации ингибитора (ЦПД). [C₄H₆]₀ = 1 моль/л; [кат] = 2.5×10^{-4} моль/л; 10°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Longiave C., Castelli R., Croce G.F. // Chim. e Ind. (Milano). 1961. V. 43. № 6. P. 625.
2. Стереорегулярные каучуки / Под ред. Солтмена У. М.: Мир, 1981. Ч. 1. С. 30.
3. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. // Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1985. С. 124.
4. Кривошеин В.В., Коноваленко Н.А., Тихомирова И.Н., Малюгина А.Л., Кропачева Е.Н. // Тем. обзор "Промышленность СК". М.: ЦНИИ-ТЭНефтехим, 1991. № 1.
5. Тихомирова И.Н., Кривошеин В.В., Коноваленко Н.А., Тихомиров Г.С. // Каучук и резина. 1991. № 9. С. 5.
6. Gippin M. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1962. V. 1. № 1. P. 32.
7. Згонник В.Н., Долгоплоск Б.А., Кропачев В.А., Николаев Н.И. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 145. № 6. С. 1285.
8. Диаконеску И., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 155. № 4. С. 890.
9. Кирчевская И.Ю., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 158. № 5. С. 1116.
10. Згонник В.Н., Долгоплоск Б.А., Николаев Н.И., Кропачев В.А. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 2. С. 308.
11. Bawn C.E.H. // Rubber Plast. Age. 1965. V. 46. P. 510..
12. Van de Kamp F.-P. // Makromol. Chem. 1966. B. 93. S. 202.
13. Гаврилова Л.В., Гречановский В.А., Кропачева Е.Н., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 9. С. 2001.
14. Медведев С.С., Волков Л.А., Бырихин В.С., Тимофеева Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 6. С. 1388.
15. Кропачева Е.Н. Дис. ... д-ра хим. наук. Л.: ВНИИСК, 1973. 236 с.
16. Honig J.A.J., Burford R.P., Chaplin R.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. № 8. P. 2559.
17. Джрафов И.Э. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Баку: Ин-т нефтехим. процессов АН Азербайджана, 1994. 25 с.
18. Тинякова Е.И., Литманович А.Д., Рабовская Р.В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 11. С. 2552.
19. Новикова Е.С., Климов А.П., Паренаго О.П., Фролов В.М., Исагулянц Г.В., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 5. С. 1126.
20. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Савельева И.Г., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 1. С. 50.
21. Авдеева О.Г., Шараев О.К., Маркевич И.Н., Тинякова Е.И., Бондаренко Г.Н., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 367.

Kinetics of *cis* Polymerization of Butadiene Initiated by the Catalytic System Cobalt(II) Dicresyldithiophosphate–Ethylaluminum Sesquichloride

N. N. Glebova, O. K. Sharaev, E. I. Tinyakova, and **B. A. Dolgoplosk**

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

Abstract – Kinetics of *cis* polymerization of butadiene initiated by the catalyst (dicresyldithiophosphate)₂Co-Et₃Al₂Cl₃ was studied. The rate orders of polymerization with respect to monomer and catalyst, temperature dependence of the rate of polymerization, concentration of active centers, and the rate constant for chain propagation were determined.