

УДК 541(64+127):547.315.2

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА НА КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ В ГЕКСАНЕ¹

© 2006 г. Н. Н. Глебова, Н. Н. Костицына, О. К. Шараев, В. А. Яковлев

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 21.12.2005 г.

Принята в печать 17.04 2006 г.

Изучены кинетические закономерности полимеризации бутадиена в гексане под влиянием катализатора, полученного взаимодействием 2-этилгексаноата кобальта с этилалюминийсеквихлоридом и изопреном в отсутствие воды при мольном отношении Co:Al :изопрен = 1:20:20. Порядок реакции по мономеру составляет 1.45 ± 0.04 , по этилгексаноату кобальта 1.5 ± 0.3 . Методом дробного ингибирования полимеризации циклопентадиеном определена концентрация активных центров катализатора, равная 60 мол. % от концентрации кобальта. Рассчитанная из кинетических данных константа скорости роста цепи составляет 1700 л/моль мин, эффективная энергия активации 25.1 ± 7.5 кДж/моль.

Первые работы по полимеризации бутадиена на кобальтовых катализаторах были выполнены Долгоплоском [1] и Longiave [2]. В них показана высокая активность катализаторов, состоящих из растворимых в углеводородах соединений кобальта, диалкиалюминийхлорида ($R_2\text{AlCl}$) и воды, при мольном отношении $\text{Al:Co} > 400$.

Полимеризацию бутадиена на кобальтовых катализаторах проводят в ароматической среде (бензол, толуол), поскольку молекулы ароматического углеводорода, будучи π -электронодонорами, координируются на атоме Со и стабилизируют активные центры катализатора. Это позволяет получать высокомолекулярные полимеры с содержанием *цис*-1,4-звеньев до 98%. Однако из-за токсичности ароматических углеводородов весьма актуальной является задача их замены на неароматические растворители. Но проведение полимеризации в циклогексане или гексане на катализитической системе соединение кобальта– $R_2\text{AlCl}$ –вода приводит к образованию нестереорегулярного низкомолекулярного полимера.

В лаборатории металлоорганического катализа ИНХС РАН разработан способ формирования кобальтового катализатора при малых отношениях Al:Co (10–20) с использованием вместо $R_2\text{AlCl}$ этилалюминийсеквихлорида (ЭАСХ), что позволило исключить воду из состава катализитической системы [3]. Кроме того, разработанный способ формирования катализатора дает возможность проводить полимеризацию бутадиена в циклогексане и даже в гексане с получением высокомолекулярного стереорегулярного полимера, используя толуол лишь на стадии формирования катализатора.

Ранее [4] нами были изучены кинетические закономерности полимеризации бутадиена на кобальтовом катализаторе в среде толуола. Настоящая работа посвящена исследованию кинетических закономерностей полимеризации бутадиена в неароматической среде (гексане) под влиянием кобальтового катализатора, сформированного в толуоле путем взаимодействия 2-этилгексаноата кобальта (ЭГК) с ЭАСХ и изопреном при мольном отношении $\text{Co:ЭАСХ:изопрен} = 1:20:20$.

Установлено, что полулогарифмические аноморфизмы кинетических кривых сохраняют прямолинейный характер лишь до конверсии мономера 35–40%, что указывает на нестационарность полимеризации (в толуоле процесс протекает стационарно до глубоких конверсий [4]). Зависи-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований № 1 Отделения химии и наук о материалах РАН “Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов” (проект № 2).

E-mail: yakovlev@ips.ac.ru (Яковлев Владимир Александрович).

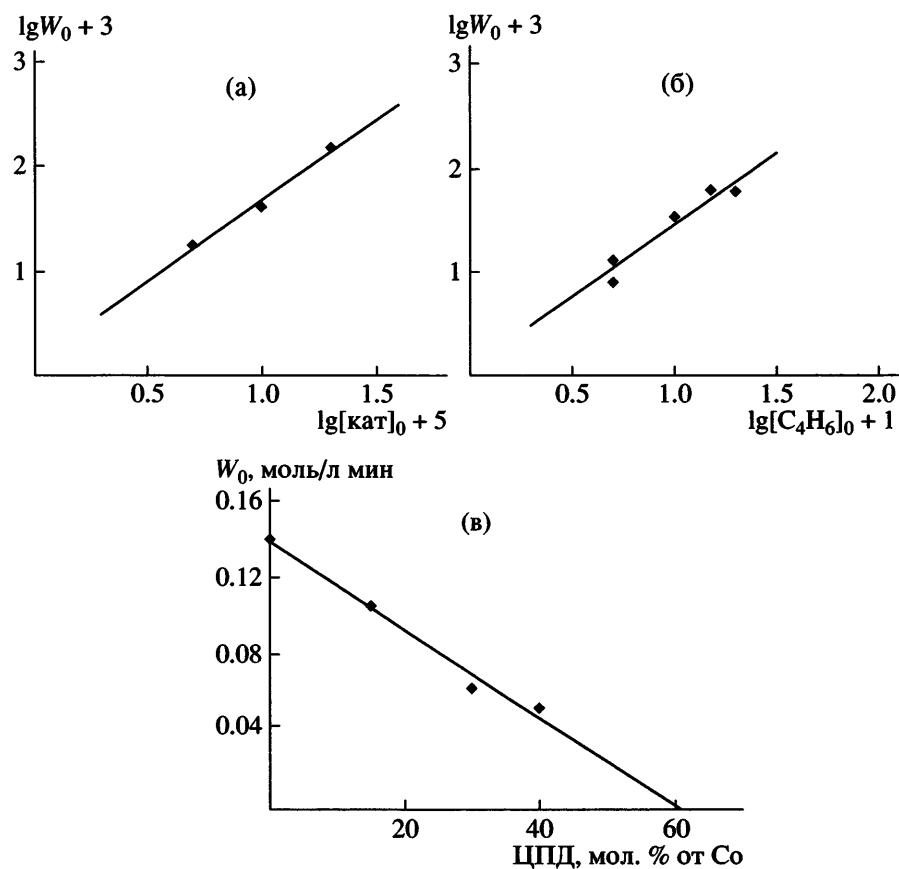


Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации бутадиена при 20°C в гексане под влиянием сформированной катализитической системы ЭГК–ЭАСХ–изопрен (мольное отношение 1 : 20 : 20) от исходных концентраций кобальта (а) и мономера (б), а также от концентрации ингибитора ЦПД (в), $[C_4H_6]_0 = 1$ моль/л (а, в), $[Co]_0 = 1 \times 10^{-4}$ моль/л (б) и 2×10^{-4} моль/л (в).

мость начальной скорости полимеризации w_0 от концентрации катализатора изучали при концентрации мономера 1 моль/л и концентрациях кобальта (0.5×10^{-4}) – (2.0×10^{-4}) моль/л (рис. 1а), а зависимость w_0 от концентрации мономера – при концентрации кобальта 1×10^{-4} моль/л и концентрации бутадиена 0.5–2.0 моль/л (рис. 1б). Рассчитанный порядок реакции по катализатору и мономеру составляет 1.5 ± 0.3 и 1.45 ± 0.04 соответственно (при полимеризации в толуоле порядок по мономеру также равен 1.4–1.5, а по катализатору – 1.0 [4]). Превышающий единицу порядок по мономеру можно объяснить в рамках кинетической схемы, предполагающей, что частично рост полимерной цепи происходит путем координации одной молекулы мономера на активном центре с последующим вытеснением ее в цепь другой молекулой. Полуторный порядок реакции по катализатору указывает на протекание полимеризации и на димерной форме катализитическо-

го комплекса, находящейся в равновесии с основной мономерной формой. Не исключено, что за счет ассоциации активных центров осуществляется их стабилизация в алифатической среде (при полимеризации бутадиена в толуоле на катализитической системе соединение кобальта–R₂AlCl–вода порядки по мономеру и катализатору равны единице [5, 6]).

Найденная нами эффективная энергия активации процесса полимеризации в интервале 12–50°C составляет 25.1 ± 7.5 кДж/моль.

Для определения концентрации действующих активных центров полимеризации a_0 мы использовали известный метод дробного ингибирования полимеризации циклопентадиеном (ЦПД) [7, 8]. Для этого раствор свежеперегнанного ЦПД в толуоле вводили в раствор сформированного кобальтового катализатора, затем добавляли бутадиен и проводили полимеризацию. Из зависимо-

сти w_0 от количества введенного ЦПД (рис. 1в) рассчитывали величину a_0 . Она составляет 60 мол. % от концентрации кобальта (при полимеризации в толуоле $a_0 = 43$ мол. % [4]). Зная величину a_0 , легко вычислить константу скорости роста цепи k_p . Она оказалась равной 1700 л/моль мин, что в несколько раз превышает k_p при полимеризации в толуоле (245 л/моль мин [4]). Это свидетельствует о чрезвычайно высокой активности кобальтового катализатора в алифатической среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители (толуол и гексан) и диены (бутадиен, изопрен) очищали по методикам, принятым при работе с высокоактивными металлоорганическими соединениями, и хранили в сосудах Шленка или в запаянных ампулах в атмосфере сухого чистого аргона или в вакууме. ЦПД перегоняли непосредственно перед употреблением. Все опыты проводили в вакууме или в атмосфере очищенного от кислорода и осущененного аргона. Кинетические опыты выполняли в запаянных дилатометрах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгоплоск Б.А., Кропачева Е.Н., Хренникова Е.К., Кузнецова Е.И., Головова К.Г. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 135. № 4. С. 847.
2. Longiave C., Castelli R., Croce G.F. // Chim. e Ind. (Milano). 1961. V. 43. N 6. P. 625.
3. Глебова Н.Н., Долгоплоск Б.А., Маркевич И.Н., Тинякова Е.И., Шараев О.К., Яковлев В.А., Бырихина Н.Н., Гольберг И.П., Забористов В.Н. Пат. 20596654 Россия // Б.И. 1996. № 13.
4. Глебова Н.Н., Шараев О.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 7. С. 1145.
5. Vela Estrada J.M., Hsu C.C., Bacon D.W. // J. Appl. Polym. Sci. 1988. V. 36. № 3. P. 655.
6. Джадаров И.Э. Дис. ... канд. хим. наук. Баку: Ин-т нефтехимических процессов АН Азербайджана, 1994.
7. Новикова Е.С., Паренаго О.П., Фролов В.М., Долгоплоск Б.А. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 4. С. 935.
8. Аедеева 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.

The Kinetic Study of Butadiene Polymerization with a Cobalt-Containing Catalyst in Hexane

N. N. Glebova, N. N. Kostitsyna, O. K. Sharaev, and V. A. Yakovlev

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia
e-mail: yakovlev@ips.ac.ru*

Abstract—The kinetics of butadiene polymerization in hexane initiated by a catalyst prepared through the interaction of cobalt 2-ethylhexanoate with ethylaluminum sesquichloride and isoprene in the absence of water at Co:Al:isoprene = 1:20:20 (mol/mol) has been studied. The reaction orders with respect to the monomer and cobalt ethylhexanoate are estimated as 1.45 ± 0.04 and 1.5 ± 0.3 , respectively. The concentration of active centers of the catalyst turns out to be 60 mol % of the cobalt concentration, as determined by the fractional inhibition of polymerization with cyclopentadiene. The rate constant of chain propagation, as calculated from the kinetic data, appears to be 1700 l/(mol min). The effective activation energy is 25.1 ± 7.5 kJ/mol.