

В. М. ФРОЛОВ, Г. В. ИСАГУЛЯНЦ, В. М. ГОРЕЛИК, А. П. КЛИМОВ,  
О. П. ПАРЕПАГО, Ю. И. ДЕРБЕНЦЕВ, академик Б. А. ДОЛГОПОЛОС

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА  
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ  
БИС- $\pi$ -КРОТИЛНИКЕЛЬХЛОРИД — ТРИХЛОРУКСУСНАЯ  
КИСЛОТА РАДИОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ранее было показано (<sup>1</sup>), что трихлоруксусная кислота и ее производные являются эффективными активаторами цис-полимеризации бутадиена под влиянием  $\pi$ -аллильных комплексов никеля. Взаимодействие бис- $\pi$ -аллил-(кротил)-никельгалогенидов с трихлоруксусной кислотой в среде толуола, приводящее к образованию каталитически активного комплекса, было изучено в работе (<sup>2</sup>). В настоящем сообщении излагаются результаты исследования полимеризации бутадиена в присутствии системы бис- $\pi$ -кротилникельхлорид — трихлоруксусная кислота радиохимическим методом. В качестве инициатора полимеризации использовался комплекс, содержащий  $\pi$ -кротильные группы, меченные радиоуглеродом  $C^{14}$ . Комплекс синтезировался по методу Фишера (<sup>3</sup>) из тетракарбонила никеля и меченого хлористого кротила. Последний в свою очередь получался гидрохлорированием бутадиена- $C^{14}$ .

В работе одновременно изучались: кинетика полимеризации, кинетика изменения молекулярного веса и изменение во времени общей и удельной радиоактивности полимера. Исследовалось также распределение радиоактивности в продуктах взаимодействия бис- $\pi$ -кротилникельхлорида с трихлоруксусной кислотой.

Условия проведения полимеризации были следующими. В стеклянный реактор емкостью 300 мл, снабженный магнитной мешалкой и пятью боковыми отводами с ампулами, в атмосфере аргона вводились толуольные растворы бис- $\pi$ -кротилникельхлорида (1,77 ммоль) и трихлоруксусной кислоты (1,77 ммоль). Исходные концентрации никелевого комплекса и  $CCl_3COOH$  после смешения их растворов были равны 0,045 мол/л (в случае комплекса концентрация дана в пересчете на мономерную форму  $RNiCl$ ). Взаимодействие компонентов каталитической системы, сопровождающееся выпадением осадка, проводилось при температуре 20°С при энергичном перемешивании в течение 30 мин. По окончании формирования катализатора реакционная смесь охлаждалась до -78°, и в реактор вводились бутадиен (0,91 моля) и толуол (0,94 моля). Далее смесь при перемешивании нагревалась до -20°, при этом каталитически активный осадок растворялся в результате взаимодействия с бутадиеном. После гомогенизации реакционной смеси реактор вновь охлаждался до -78°, смесь разливалась по ампулам, ампулы отпаивались и помещались в термостат. Полимеризация проводилась при 20°. Концентрация никеля в растворе в условиях полимеризации составляла 8,1 ммоль/л, бутадиена — 4,1 мол/л. Таким образом, отношение  $Ni/C_4H_6$  было равно 0,2 мол.%. Остановка полимеризации на различных стадиях осуществлялась быстрым охлаждением соответствующей ампулы, после чего в ампулу через специальный кран переконденсацией в вакууме вводилось 2 мл метанола. Полимеры высаживались метанолом с добавкой соляной кислоты и антиоксиданта. Выход полимера находился умножением выхода полимера



в данной ампуле на отношение  $G/g_0$ , где  $G$  и  $g_0$  — вес содержимого реактора и содержимого ампулы соответственно. Вискозиметрический молекулярный вес полимеров определялся по характеристической вязкости в толуоле при  $25^\circ$  (<sup>4</sup>).

Радиоактивность толуольных растворов цис-полибутадиена измерялась с помощью сцинтилляционного счетчика УСС-1 в присутствии жидкого сцинтиллятора ЖС-3. Измерения проводились в стандартных условиях с точки зрения режима работы фотоэлектрического умножителя, а также количества и концентрации полимера и сцинтиллятора в измерительной кювете. Обычно в кювету помещалось 0,15 г полимера. Для

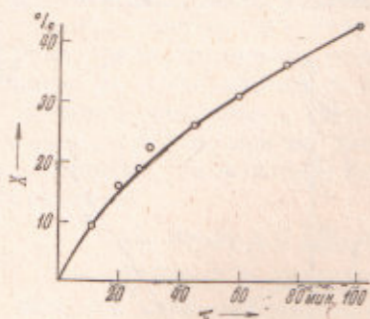


Рис. 1. Кинетика полимеризации бутадиена под влиянием системы  $(C_6H_7NiCl)_2-CCl_3COOH$ . Температура  $20^\circ C$

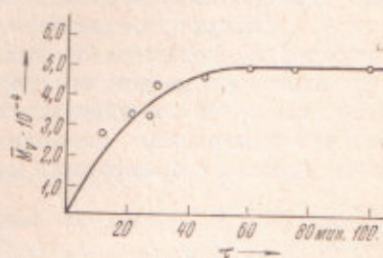


Рис. 2. Кинетика изменения средневязкостного молекулярного веса полибутадиена

контроля за эффективностью счета использовался внутренний стандарт, в качестве которого служил циклогексан- $C^{14}$ . Измерению радиоактивности полимеров, как правило, сопутствовало измерение радиоактивности стандартной порции циклогексана- $C^{14}$  в отдельной кювете. После измерения радиоактивности полимера в кювету с полимером добавлялась стандартная порция циклогексана- $C^{14}$ , и измерялась суммарная радиоактивность. Таким образом возможно было учесть уменьшение эффективности счета, вызванное присутствием полимера или антиоксиданта. Обычно это изменение эффективности не превышало 20%.

Радиоактивность порции полимера ( $A$ ) вычислялась по формуле  $A = \alpha / \gamma - \Phi$ , где  $\gamma = (S - \alpha) / A_{ст}$ . Здесь  $\alpha$  — радиоактивность порции полимера без учета изменения эффективности счета,  $A_{ст}$  — радиоактивность стандартной порции циклогексана- $C^{14}$ ,  $S$  — суммарная радиоактивность полимера и стандарта,  $\Phi$  — фон (обычно 3—5 имп/сек).

Общая радиоактивность полимера находилась на основе данных по выходу и удельной радиоактивности полимера. Для определения молярной радиоактивности бис- $\pi$ -кродилникельхлорида измерялась радиоактивность стандартной порции цис-полибутадиена, полученного полимеризацией бутадиена- $C^{14}$ , на основе которого был синтезирован комплекс. Молярная радиоактивность бис- $\pi$ -кродилникельхлорида составляла  $3,9 \cdot 10^7$  имп/сек · моль ( $1,05$  мС/моль). Общая радиоактивность комплекса, введенного в реактор, была равна 69 000 имп/сек.

На рис. 1 приведена кинетическая кривая полимеризации бутадиена (на этом и других рисунках точки разной формы характеризуют результаты различных опытов). Кинетика изменения средневязкостного молекулярного веса ( $\bar{M}_n$ ) цис-полибутадиена представлена на рис. 2. Как следует из рисунка, в начальной стадии полимеризации наблюдается рост молекулярного веса (участок «живых» цепей). По истечении 40 мин. достигается постоянное значение молекулярного веса (48 000), что указывает на наличие актов обрыва растущих макромолекул. Рост молекулярного веса в начальной стадии полимеризации и отсутствие S-образного харак-



тера кинетической кривой указывают на «фронтальный» характер иницирования, т.е. на одновременное образование активных центров. Концентрацию активных центров  $C_a$  можно оценить по величине начальной скорости полимеризации  $W_0$  и скорости изменения среднечислового молекулярного веса  $\bar{M}_n$  на участке «живых» цепей в соответствии с уравнением:  $W_0 = C_a \bar{M}_n / 54t$ . Рассчитанная этим путем величина  $C_a$  оказалась равной  $1 \cdot 10^{-3}$  мол/л, что соответствует 12% от общей концентрации никеля в реакционной смеси. При расчете  $C_a$  предполагалось, что на участке «живых» цепей  $\bar{M}_n \cong \bar{M}_w$ .

Рис. 3 характеризует кинетику изменения общей и удельной радиоактивности полимера. В то время как удельная радиоактивность полимера падает в ходе полимеризации, его общая радиоактивность остается неизменной. Следует отметить, что переосаждение полимера не оказывало влияния на величину его радиоактивности. Это свидетельствует о том, что измеряемая радиоактивность не связана с примесями, меха-

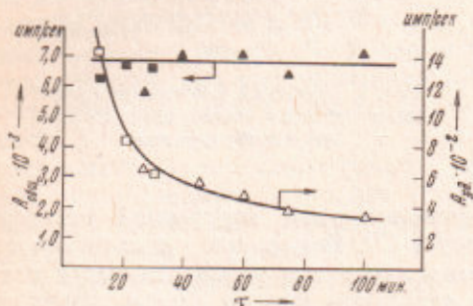


Рис. 3. Изменение во времени общей и удельной радиоактивности полибутадиена

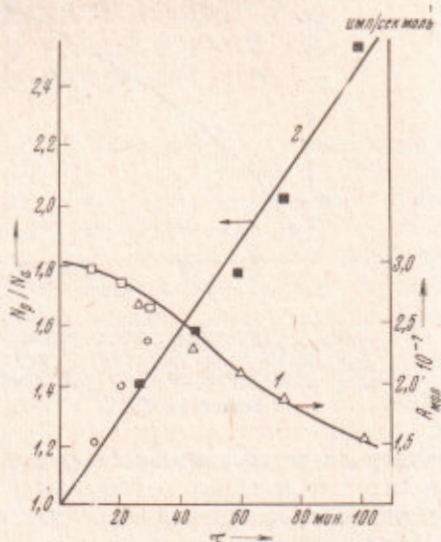


Рис. 4. Изменение во времени молярной радиоактивности ( $A_{\text{мол}}$ ) полимера и отношения  $N_p / N_a$

нически захваченными полимером при осаждении, а является результатом вхождения меченых кротильных групп в состав молекул полимера. Сравнение общей радиоактивности полимера (6800 имп/сек) с общей радиоактивностью исходного бис- $\pi$ -кротилникельхлорида (69 000 имп/сек) показывает, что в полимер входит лишь  $\sim 10\%$  кротильных групп комплекса. При этом не вошедшая в полимер радиоактивность (90% от общей радиоактивности бис- $\pi$ -кротилникельхлорида) обнаруживалась в смеси толуол — метанол.

Было исследовано распределение радиоактивности между жидкой фазой и осадком в ходе взаимодействия  $\pi$ -кротильного комплекса с трихлоруксусной кислотой до введения бутадиена. В этом случае после отделения осадка от жидкой фазы в последней содержалось 90% общей радиоактивности исходного комплекса. При этом 70% радиоактивности переходило в конденсат в результате перекоонденсации жидкой фазы в вакууме. Переход радиоактивности в конденсат при отсутствии в нем никеля указывал на наличие продуктов отщепления кротильных групп комплекса. В работе (\*) хроматографически было показано, что продуктом отщепления кротильных групп в изучаемой системе является дикротил и его изомеры. После перекоонденсации жидкой фазы в остатке содержалось 20% радиоактивности исходного комплекса, что соответствовало доле никеля, не перешедшего в осадок.

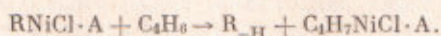
Сравнение числа кротильных групп, вошедших в полимер, с числом активных центров показывает, что с точностью до ошибки опыта обе вели-



чины можно считать равными, т.е. каждому активному центру соответствует одна кротильная группа, вошедшая в полимер.

Теоретически возможны два механизма вхождения меченых кротильных групп в полимер: 1) вхождение на стадии иницирования — в этом случае кротильная группа содержится в составе активного центра и входит в полимерную цепь в результате внедрения молекулы мономера по связи C—Ni; 2) присоединение к растущей макромолекуле на стадии обрыва в момент остановки полимеризации добавкой метанола — в последнем случае меченая кротильная группа может не входить в состав активного центра. Мы полагаем, что первый механизм более предпочтителен.

На рис. 4 представлена кинетика изменения молярной радиоактивности полимера (кривая 1) в ходе полимеризации. Как следует из рисунка, молярная радиоактивность полимера монотонно убывает, что находит свое объяснение в увеличении со временем доли макромолекул, не содержащих меченых кротильных групп. Этот результат объясняется тем, что основным механизмом обрыва полимерных молекул является передача цепи, по-видимому, на мономер. Реакцию передачи цепи можно представить уравнением:



Здесь R — алкенильный макрорадикал, A — активатор, R<sub>-H</sub> — макромолекула с системой двух сопряженных двойных связей на конце. Механизм передачи такого типа был экспериментально доказан в случае полимеризации бутадиена под влиянием π-аллильных комплексов хрома<sup>(6)</sup> и бис-π-кротилникельодида<sup>(7)</sup>.

Интересно отметить, что молярная радиоактивность полимера в начальной стадии полимеризации, т.е. на участке «живых» цепей, с точностью до 20% оказалась равной молярной радиоактивности исходного кротильного комплекса. Это указывает на незначительное отклонение средневязкостного молекулярного веса от среднечислового.

Кривая 2 рис. 4 передает изменение во времени отношения среднего числа макромолекул, рассчитанного на основе средневязкостного молекулярного веса, к числу активных центров ( $N_p/N_a$ ). Это отношение находилось по формуле

$$N_p/N_a = P/\bar{M}_v N_{Ni} \cdot 0,1,$$

где P — выход полимера в граммах;  $N_{Ni}$  — общее содержание никеля в системе в молях. Кривая 2 показывает, что каждый активный центр за 100 мин. в среднем производит более двух макромолекул.

Полученные результаты показывают, что применение метода меченых атомов к изучаемой системе позволило прямым путем найти долю кротильных групп исходного комплекса, входящих в полимер, и в комбинации с другими методами — установить механизм обрыва растущих макромолекул.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева  
Академии наук СССР

Поступило  
15 V 1970

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР \*  
Москва

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина и др., ДАН, 177, 361 (1967); Т. К. Выдрина, Е. И. Тиякова, Б. А. Долгопоск, ДАН, 183, 591 (1968). <sup>2</sup> А. В. Волков, О. П. Паренаго и др., ДАН, 187, 574 (1969). <sup>3</sup> E. O. Fischer, G. G. Bürger, Zs. Naturforsch., 16b, 77 (1961). <sup>4</sup> F. Danusso, G. Moraglio, G. Gianotti, J. Polym. Sci., 51, 475 (1961). <sup>5</sup> Т. К. Выдрина, Кандидатская диссертация, ИНХС АН СССР, М., 1970. <sup>6</sup> И. А. Орешкин, Е. И. Тиякова, Б. А. Долгопоск, Высокомолек. соед., 11A, 1840 (1969). <sup>7</sup> J. F. Harrod, L. R. Wallace, Macromolecules, 2, 449 (1969).