

УДК 541.64:678.762:542.952

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. В. КРИСТАЛЬНИЙ, Е. В. ЗАБОЛОТСКАЯ, А. Р. ГАНТМАХЕР
**О ВЛИЯНИИ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ
 π -АЛЛИЛНИКЕЛЬХЛОРИДА**

(Представлено академиком Б. А. Долгопловым 9 XII 1971)

Модификация никельаллильных катализаторов полимеризации бутадиена путем введения добавок электронодонорных соединений различного строения имеет существенное значение для выяснения связи между природой каталитических комплексов, их активностью и стереоспецифичностью. Вопрос о влиянии электронодонорных добавок на процессы полимеризации бутадиена в присутствии каталитических систем π -аллилникельхлорид — галогенид металла изучался на примере различных эфиров и тиоэфиров (^{1, 2}). Было показано, что эти добавки понижают активность катализатора и увеличивают содержание 1,4-транс-звеньев в полибутадиене. Представлялось интересным сопоставить эффект влияния эфиров и тиоэфиров, отличающихся только природой гетероатома. Существенно было также исследовать влияние электронодоноров другой природы на координирующую способность каталитической системы при полимеризации бутадиена. В качестве такого электронодopа был выбран спирт.

Влияние добавок спиртов на полимеризацию бутадиена с каталитическими системами, состоящими из аллильных комплексов никеля и электроноакцепторов, до сих пор практически не изучалось. В связи с тем, что спирты применяются для дезактивации катализатора, существенно было выяснить, имеют ли место процессы необратимого разрушения катализатора молекулами спирта.

Для выяснения этих вопросов в настоящей работе изучалось влияние добавок диэтилсульфида и этилового спирта на полимеризацию бутадиена в присутствии бис- π -аллилникельхлорида и TiCl_4 (каталитическая система А).

Диэтилсульфид перегоняли над металлическим натрием, освобождали от воздуха и выдерживали в вакууме над натриевым зеркалом. Этиловый спирт (абсолютированный, 99,5%) сушили в вакууме с помощью молекулярных сит 4А. Очистка остальных исходных веществ, условия синтеза катализатора и анализа полимеров описаны ранее (²).

Полимеризацию проводили в гептане при 30°С при концентрации бутадиена 2 мол/л, π -аллилникельхлорида 2—3 ммол/л, при молярном отношении компонентов катализатора $\text{TiCl}_4 / (\text{C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2$ близком к единице (⁴). Кинетику процесса изучали dilatометрическим методом. Порядок дозирования компонентов был следующий: смешивали бутадиен и π -аллилникельхлорид в гептане, вводили донорную добавку и в последнюю очередь четыреххлористый

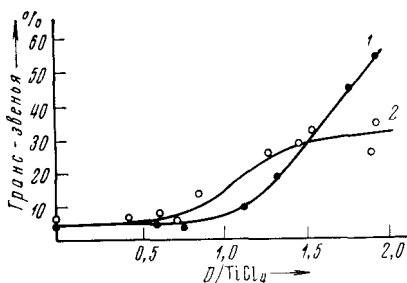


Рис. 1. Влияние соотношения $D:\text{TiCl}_4$ на микроструктуру полибутадиена: 1 — диэтилсульфид (см. (²)); 2 — диметилсульфид

Таблица 1

Влияние диэтилсульфида на полимеризацию бутадиена с каталитической системой $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiCl})_2 - \text{TiCl}_4$

№ п. п.	Бутадиен, мол/л	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCl}$	TiCl_4	Донор	Ti/Ni	Д/Ti	$W \cdot 10^3^*$ мол/л·мин	Микроструктура, %		
		ммол/л						1,4-цис	1,4-транс	1,2
1	2,14	2,82	2,0	—	0,71	—	21,7	92,5	5,9	1,6
2	1,90	1,85	0,98	0,60	0,53	0,62	6,9	91,5	7,1	1,4
3 **	1,96	1,83	0,98	0,72	0,53	0,73	5,3	92,6	5,9	1,5
4	1,34	2,10	1,12	0,97	0,54	0,87	—	86,0	12,6	1,4
5 **	2,00	2,00	1,01	1,30	0,50	1,23	1,0	74,2	24,8	1,0
6 **	2,10	2,00	1,04	1,53	0,52	1,47	0,71	70,6	28,3	1,0
7 **	0,91	2,10	1,21	1,87	0,58	1,55	—	66,4	31,8	1,8
8	1,97	1,97	1,07	2,02	0,54	1,90	0,68	72,8	25,7	1,5
9 **	1,96	2,02	1,07	2,07	0,53	1,93	0,53	64,0	34,3	1,7

* Скорости W , определенные по стационарным участкам кинетических кривых, приведены к концентрации бутадиена 2 мол/л и концентрации $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCl}$ 2 ммол/л, исходя из первого порядка по мономеру и катализатору (3).

** Порядок дозирования компонентов: бутадиен, растворитель, TiCl_4 , диэтилсульфид, аллилникельхлорид.

Таблица 2

Влияние этилового спирта на полимеризацию бутадиена с каталитической системой — $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiCl})_2 - \text{TiCl}_4$ (растворитель — гептан, 30°C)

№ опыта	Бутадиен, мол/л	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCl}$	TiCl_4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Ti/Ni	Д/TiCl_4	Скорость W , 10^3 (мол/л·мин)	Микроструктура		
		ммол/л						цис	транс	1,2
1	2,14	2,82	2,00	—	0,71	0	32,6	92,5	5,9	1,6
2	2,00	3,00	1,64	1,09	0,55	0,67	22,0	94,5	4,3	1,2
3	1,60	3,27	1,79	3,32	0,55	1,85	2,40	—	—	—
4	2,20	2,86	1,74	4,65	0,61	2,67	1,80	94,4	4,0	1,6
5	2,20	3,07	2,07	7,14	0,67	3,45	0,2	—	—	—
5а	2,20	3,07	11,3	7,14	3,68	0,63	18,6	91,0	7,7	1,3
6	1,97	2,96	1,48	7,86	0,50	5,34	0,01	90,2	8,3	1,5
7	1,88	5,2	2,7**	2100	0,52	780	0	—	—	—
7а	2,04	3,0	—	—	—	—	0,26	—	—	—
7б	2,04	3,0	8,78***	—	—	—	7,5	91,9	6,7	1,4

* Скорости W приведены к концентрации бутадиена 2 мол/л и $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCl}$ — 3 ммол/л, исходя из первого порядка по мономеру и катализатору.

** Исходная концентрация TiCl_4 .

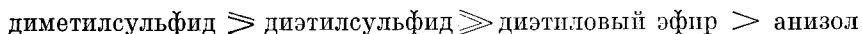
*** Концентрация добавленного TiCl_4 .

титан. Изменение порядка дозирования, как видно из табл. 1, не оказывает существенного влияния на процесс.

Данные по полимеризации бутадиена с системой (А) в присутствии различных добавок диэтилсульфида представлены в табл. 1. Диэтилсульфид (ДЭС) при соотношениях $\text{Д/TiCl}_4 < 1$ (Д — донор) действует аналогично диметилсульфиду (2): примерно в той же степени снижается скорость полимеризации и мало изменяется содержание транс-звеньев в полимере. При соотношениях $\text{Д/TiCl}_4 > 1$ различия между действием ДЭС и диметилсульфида становятся заметнее. Скорость полимеризации с увеличением концентрации ДЭС снижается более плавно, чем с возрастанием концентрации более сильного донора — диметилсульфида (4) и при соотношении $\text{ДЭС/TiCl}_4 \sim 2$ не имеет места полное ингибирование процесса, как в случае диметилсульфида. В присутствии диэтилсульфида происходит более плавное изменение содержания транс-звеньев с ростом концентрации добавки (рис. 1). Из данных табл. 1 и работы (2) можно заключить, что изменение соотношения Д/TiCl_4 в случае диалкилсульфи-

дов приводит к образованию комплексов различного состава, которые отличаются по активности и стереорегулирующей способности.

Сравнение действия трех доноров: диэтилсульфида, диметилсульфида и диэтилового эфира показывает, что донорное действие в основном определяется природой гетероатома и значительно меньше зависит от величины алкильного радикала в молекуле электронодонора. Исследованные соединения по своей активности могут быть расположены в ряд, который согласуется с рядом основности этих соединений



Кинетические кривые полимеризации бутадиена в присутствии той же каталитической системы с добавками гидроксилсодержащего донора — этилового спирта представлены на рис. 2. Условия опытов, значения скоростей, вычисленные по стационарным участкам кривых на рис. 2, и микроструктура образующихся полимеров приведены в табл. 2.

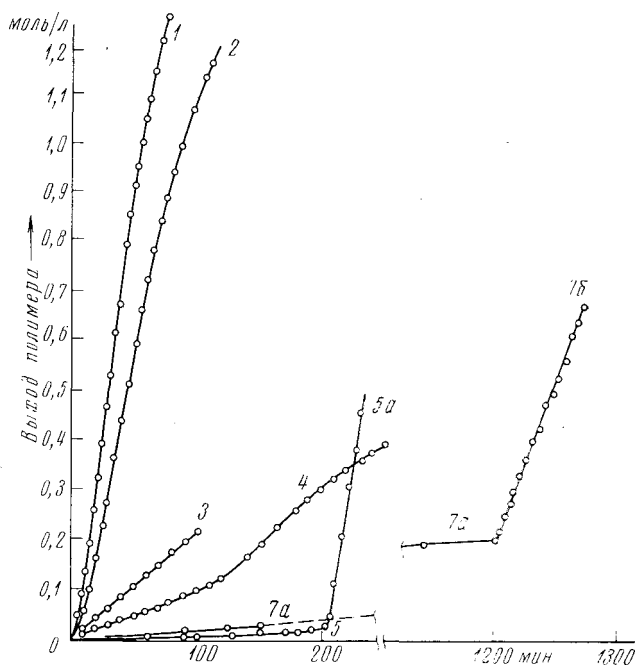


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации бутадиена на каталитической системе $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2\text{-TiCl}_4$ в присутствии добавок этилового спирта. Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 2

Как видно из приведенных данных, добавки этилового спирта понижают скорость процесса. При соотношении $\text{Д}/\text{TiCl}_4 \sim 2$ скорость полимеризации снижается довольно резко (более чем на порядок), а при $\text{Д}/\text{TiCl}_4 \sim 5$ полимеризация практически не имеет места. Содержание цис-звеньев в полимере почти не изменяется.

Специальными опытами было показано, что реакция взаимодействия этанола с каталитической системой $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2\text{TiCl}_4$ носит равновесный характер. Так, при соотношениях $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{TiCl}_4 \sim 3,5$ и $\text{Ti}/\text{Ni} \sim 0,7$ (опыт № 5, табл. 2) скорость полимеризации имеет очень низкое значение; однако дополнительное введение TiCl_4 в ходе процесса приводит к резкому увеличению скорости полимеризации (опыт № 5а). При этом скорость процесса близка к значению, полученному в опыте № 2 при исход-

ном соотношении спирта к TiCl_4 , соответствующем опыту № 5а (табл. 2, рис. 2).

Исследовалось также влияние больших количеств спирта на процесс. К осадку каталитического комплекса в присутствии бутадиена был добавлен большой избыток спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Ti} = 780$) и полученный оранжево-красный раствор выдерживался при комнатной температуре. Полимеризация в этих условиях не имела места (оп. № 7, табл. 2). После отгонки спирта и других летучих компонентов были вновь добавлены бутадиен и гексан*. При этом каталитическая система оказалась малоактивной (оп. № 7а), возможно, из-за того, что не был полностью удален спирт. При последующем добавлении TiCl_4 скорость полимеризации возросла $\sim$ в 30 раз (оп. № 7б, табл. 2).

Следует отметить, что увеличение скорости при добавлении избытка TiCl_4 не могло быть связано с катионными процессами, так как структура полученного полимера аналогична структуре полимера, полученного на этой же системе без добавления спирта.

Таким образом, в работе показано, что небольшие добавки этилового спирта резко снижают скорость полимеризации бутадиена под действием каталитической системы $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2 - \text{TiCl}_4$ и мало влияют на микроструктуру полимера. Установлен равновесный характер реакций взаимодействия комплексного катализатора со спиртом. Даже при высоких концентрациях спирта не происходит необратимого разрушения никелевой компоненты катализатора.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Б. А. Долгоплюску за интерес к работе и обсуждение результатов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
17 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина и др., *Высокомолек. соед.*, **Б9**, 784 (1967).
² Э. В. Кристальный, Н. В. Орехова и др., *Высокомолек. соед.*, **A12**, 836 (1970). ³ Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, *Высокомолек. соед.*, **Б10**, 3 (1968). ⁴ Э. М. Арнетт, в сборн. *Современные проблемы физической органической химии*, М., 1967, стр. 195.

* Аналогичным методом в работе (2) был доказан равновесный характер взаимодействия диэтилового эфира с исследуемой каталитической системой.