

УДК 541.64+678.762.2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. И. ПАКУРО, Е. В. ЗАБОЛОТСКАЯ, академик Б. А. ДОЛГОПЛОСК

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
($\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}$)₂ — TiCl_4 ПРИ ИЗБЫТКЕ TiCl_4

Ранее было показано, что увеличение концентрации TiCl_4 при полимеризации бутадиена под действием каталитической системы ($\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}$)₂ — TiCl_4 вызывает значительное возрастание скорости полимеризации. При этом образуются низкомолекулярные полимеры с содержанием цис-звеньев в цепи около 85%*.

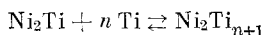
Настоящая работа посвящена изучению кинетических закономерностей процесса полимеризации бутадиена в присутствии 10–100-кратных избытков TiCl_4 по отношению к ($\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}$)₂. Опыты проводили в dilatометрах при 6° в растворе гептана. В связи с тем, что при одновременном смешении π -аллильного комплекса, избытка TiCl_4 и мономера наблюдается индукционный период, для точного измерения начальных скоростей процесса опыты ставили следующим образом: сначала проводили процесс полимеризации бутадиена при соотношении $[\text{TiCl}_4] / [(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2]$, близком к единице (компоненты катализатора смешивали в присутствии мономера). По окончании индукционного периода при глубине полимеризации ~10% в dilatометре разбивали тонкостенный шарик с избытком TiCl_4 . В этот момент при сохранении гомогенности системы наблюдалось изменение окраски раствора и резко, без индукционного периода, возрастала скорость полимеризации. Это явление иллюстрируется на рис. 1.

Были найдены зависимости скоростей полимеризации после добавления избытка TiCl_4 от концентраций компонентов системы. Как показано на рис. 2, 3, начальные скорости этого процесса линейно зависят от концентраций избыточного TiCl_4 , ($\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}$)₂ и мономера:

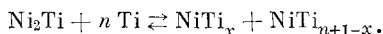
$$V_0 = kC[\text{M}][\text{Ti}], \quad (1)$$

где V_0 — начальная скорость полимеризации после введения избытка TiCl_4 , C — концентрация ($\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}$)₂, $[\text{M}]$ — концентрация мономера в момент добавления избытка TiCl_4 , $[\text{Ti}]$ — концентрация избыточного TiCl_4 . Константа k оказалась равной $178 \pm 4 \text{ л}^2/\text{мол}^2 \cdot \text{мин}$.

В работах (^{1, 2}) было показано, что в отсутствие избытка TiCl_4 (при $[\text{TiCl}_4] / [(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2] < 3$ в активном центре на один титана приходится два атома никеля (Ni_2Ti). Резкое увеличение скорости полимеризации при добавлении избытка TiCl_4 к этим активным центрам указывает на происходящее между ними взаимодействие, которое приводит к образованию более активных центров полимеризации. Это взаимодействие может осуществляться двумя путями: путем присоединения TiCl_4 к Ni_2Ti



или путем распада димерного комплекса на мономерные



* Подробнее об этом будет сообщено в журнале «Высокомолек. соед.», серия Б.

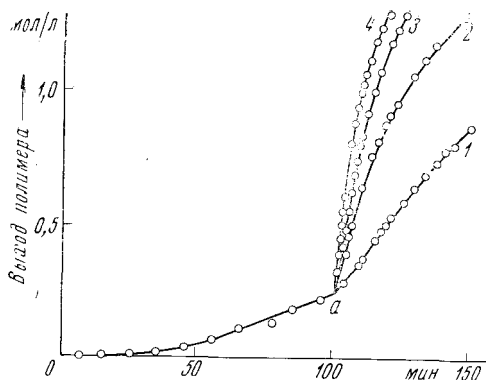


Рис. 1

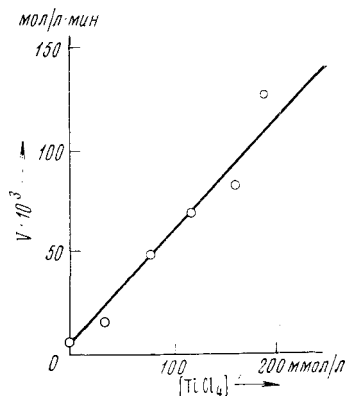


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода полимера от времени при различных концентрациях избыточного TiCl_4 . В точке a вводили избыток TiCl_4 . $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2]$ 1,5 ммол/л; концентрация бутадиена в момент введения избытка TiCl_4 2,3 мол/л; $[\text{TiCl}_4]$ до введения его избытка — 1,8—2,2 ммол/л; концентрации избыточного TiCl_4 (ммол/л): 29,1 (1), 77,0 (2), 116 (3), 188 (4)

Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации введенного TiCl_4 . Условия те же, что на рис. 1

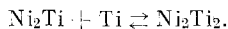
Линейная зависимость скорости полимеризации от концентрации избыточного TiCl_4 дает основание полагать, что концентрация новых активных центров полимеризации мала по сравнению с общим количеством взятого $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2$. В противном случае мы имели бы кривую с насыщением. С учетом этого выражение для скорости полимеризации, пропорциональной концентрации активных центров, выразится следующим образом: для первого случая

$$V_0 = k[\text{Ni}_2\text{Ti}][\text{Ti}]^n[\text{M}] = k' C [\text{Ti}]^n [\text{M}],$$

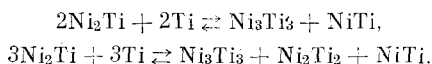
для второго случая

$$V_0 = k[\text{Ni}_2\text{Ti}]^{1/2} [\text{Ti}]^{n/2} [\text{M}] = k' \sqrt{C} \sqrt{[\text{Ti}]^n} [\text{M}].$$

Опытным данным соответствует первый вариант при $n = 1$, т. е. можно полагать, что при высоких концентрациях TiCl_4 происходит равновесное присоединение молекул $[\text{TiCl}_4]$ к ранее образовавшимся активным центрам полимеризации



Мы не рассматриваем менее вероятные схемы, предполагающие взаимодействие многих частиц; однако найденные кинетические закономерности согласуются с любой схемой процесса, где в результате реакции образуется в два раза меньше молекул, чем вступило в реакцию, а коэффициенты в левой части уравнения равны между собой, например:



Следует отметить, что и в случае смешения компонентов катализатора с мономером и избытком TiCl_4 перед началом полимеризации, по-видимому, происходит образование тех же высокоактивных центров полимеризации. Это предположение вытекает из результатов опытов по полимеризации бутадиена при постоянном соотношении компонентов катализатора.

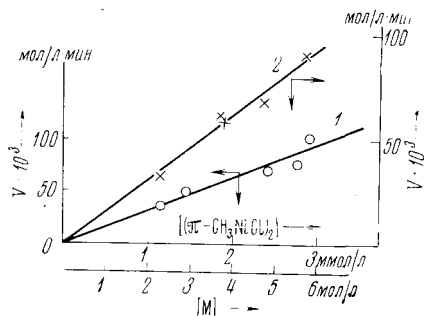


Рис. 3

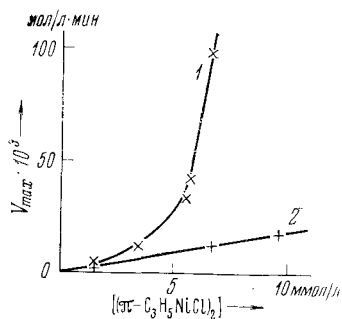


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2$ (1) и бутадиена (2). Концентрация бутадиена к моменту введения избытка TiCl_4 2,3 мол/л (1); концентрация избыточного TiCl_4 75 (1), 73 (2); $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2]$ 1,15 ммол/л (2)

Рис. 4. Зависимость максимальной скорости полимеризации от концентрации $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2$ при постоянном соотношении компонентов катализатора. Концентрация бутадиена 2,5 мол/л; $[\text{TiCl}_4] / [(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2]$ 4,0 (1); 1,0 (2)

При одновременном увеличении концентрации $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2$ и TiCl_4 при их постоянном соотношении скорость полимеризации согласно уравнению (1) должна увеличиваться пропорционально концентрации каждого из компонентов, т. е. пропорционально квадрату концентрации одного из компонентов катализатора. Как видно из рис. 4, на котором представлены зависимости скоростей полимеризации от концентрации $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2$ при постоянных соотношениях Ti/Ni , при $[\text{TiCl}_4] / [(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2] = 4$ наблюдается значительное отклонение от линейной зависимости по катализатору, в то время как в отсутствие избытка TiCl_4 (при соотношении $[\text{TiCl}_4] / [(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2] = 1$) сохраняется линейная зависимость. Точное определение порядка реакции в условиях избытка TiCl_4 при одновременном смешении компонентов катализатора и мономера невозможно вследствие наличия индукционного периода, длительность которого зависит от концентраций компонентов системы.

Изменение природы активного центра в присутствии значительного избытка TiCl_4 проявляется также в том, что в этих условиях резко снижается молекулярный вес полимеров. Среднечисловой молекулярный вес по-

Таблица 1

Молекулярные веса полимеров, полученных при различной начальной концентрации мономера

№ опыта	$[\text{M}]$, мол/л	$\bar{M}_n$
1	2,26	2950
2	4,45	3000
3	6,32	3050

Таблица 2

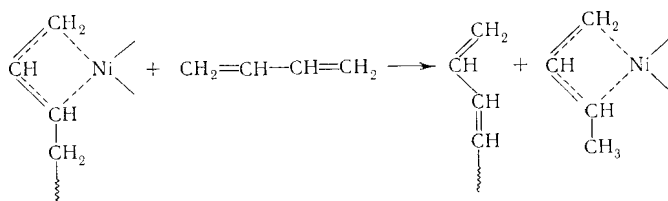
Присоединение малеинового ангидрида (МА) к полибутadiену

Навеска, г		Количество присоед. МА, % от взятого	$\bar{M}_n$ (сопряж. связи)	$\bar{M}_n$ (ИТЭК)
полимер	МА			
0,8565	0,0957	39	2700	3100
0,4054	0,0397	40	2600	3000

лимеров, полученных при соотношении $[\text{TiCl}_4] / [(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2] > 30$, составляет около 3000 и, как показано в табл. 1, мало зависит от концентрации мономера, что, вероятнее всего, объясняется протеканием реакции передачи цепи через мономер*.

* Среднечисловые молекулярные веса $\bar{M}_n$ определены методом ИТЭК на приборе фирмы Хитачи А. Г. Давтяном, за что авторы выражают ему большую признательность.

Реакция передачи цепи на мономер должна приводить к образованию на концах полимерных цепей сопряженных двойных связей



Количество сопряженных двойных связей в полимере было определено по реакции с малеиновым ангидридом согласно методике (³). Как видно из данных табл. 2, значения молекулярных весов, рассчитанные по найденной концентрации двойных связей и полученные методом ИТЭК, близки между собой, т. е. в среднем каждая полимерная цепь содержит одну сопряженную диеновую группировку.

Таким образом, исследование кинетики процесса полимеризации бутадиена под действием каталитической системы $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2 - \text{TiCl}_4$ показало, что введение избыточного количества TiCl_4 в полимеризующую систему с эквимолекулярным соотношением компонентов катализатора приводит к образованию высокоактивных центров полимеризации путем присоединения TiCl_4 к ранее образовавшимся активным центрам.

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

Поступило
21 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, *Высокомолек. соед.*, **Б10**, № 1, 3 (1968). ² Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, *Высокомолек. соед.*, **Б15**, № 3 (1973). ³ А. И. Гуляева, В. Ф. Поликарпова, З. К. Ремиз, *Анализ продуктов производства дивинила из этилового спирта по способу С. В. Лебедева*, 1950, стр. 192.