

УДК 547.315.2

ХИМИЯ

Р. И. ТЕР-МИНАСЯН, О. П. ПАРЕНАГО, В. М. ФРОЛОВ,
академик Б. А. ДОЛГОПЛОС

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ π -АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА

Известно, что каталитические системы на основе молибдена инициируют полимеризацию бутадиена с образованием 1,2-звеньев. В работе ⁽¹⁾ был использован катализатор, состоящий из диэтилэтоксИАлюминия и пентахлорида молибдена. Оцука и Каваками показали, что полибутадиен с высоким содержанием 1,2-звеньев образуется также под влиянием $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{—MoCl}_5$ ⁽²⁾. Перечисленные катализаторы являются биметаллическими системами, что затрудняет выяснение механизма их действия.

В настоящей работе была исследована полимеризация бутадиена в присутствии каталитических систем на основе тетра- π -аллил-(кротил)-молибдена. Исходный тетра- π -аллил-(кротил)-молибден синтезировали по методу Оберкирха из пентахлорида молибдена и соответствующего магнийалкенилгалогенида в атмосфере аргона ⁽³⁾. Ранее нами было показано, что поли- π -аллильный комплекс молибдена проявляет каталитическую активность при полимеризации бутадиена в сочетании с соединениями электроноакцепторного характера ⁽⁴⁾.

В табл. 1 представлены результаты, полученные при полимеризации бутадиена под влиянием продуктов взаимодействия тетра- π -аллил-(кротил)-молибдена с некоторыми электроноакцепторами. Как следует из приведенных данных, во всех случаях образуется полибутадиен с высоким содержанием 1,2-звеньев и высоким молекулярным весом. Все катализаторы приводят к аморфному, каучукоподобному полимеру, что указывает на статистическое распределение изо- и синдиоструктур.

В процессе взаимодействия π -аллильных комплексов молибдена с активирующими добавками происходит выпадение каталитически активно-

Таблица 1

Полимеризация бутадиена под влиянием π -аллильных комплексов
молибдена в сочетании с активирующими добавками
($\text{C}_4\text{H}_6 = 5$ мол/л, $(\pi\text{-R})_4\text{Mo} = 0,4$ мол. % к C_4H_6 , температура 20° С)

π -Аллильный комплекс молибдена	Активатор (А)	Молярное отноше- ние А/Мо	Время полимери- зации, час	Выход полимера, %	Микроструктура полибутадиена, %			[η] _{тол} ²⁵
					1,2	1,4-цис	1,4-транс	
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{Mo}$	CCl_3COOH	1	20	50	98,0	—	2,0	—
	То же	2	200	4	48,5	5,0	46,0	—
	CF_3COOH	1	15	7	88,0	9,5	2,5	—
	HCl	1	2	20	87,0	11,0	2,0	3,1
	Br_2	1	20	15	94,5	2,5	3,0	—
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_4\text{Mo}$	HCl	1	1,5	12	86,0	5,0	9,0	8,0
	CCl_3COOH	1	1,5	22	82,5	7,5	10,0	3,1
	То же	1	1,5	18	82,0	7,5	10,5	3,2

го осадка, и полимеризация бутадиена осуществляется, по-видимому, в гетерогенных условиях.

Для изучения состава каталитического комплекса было исследовано взаимодействие π -аллильных соединений молибдена с активирующими добавками в среде толуола в отсутствие мономера. После взаимодействия $(\pi\text{-R})_4\text{Mo}$ с кислотами хроматографически определяли состав газообразных продуктов, после чего проводили ацидолиз 30% H_2SO_4 реакционной смеси для определения содержания хлорид-ионов. Полученные результаты приведены в табл. 2.

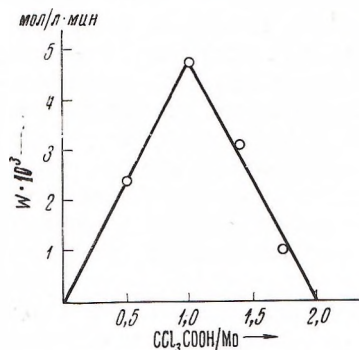


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от исходного соотношения компонентов, $[\text{Mo}] = 8 \cdot 10^{-3}$ мол/л, $[\text{C}_4\text{H}_6] = 4$ мол/л, температура полимеризации 20°C

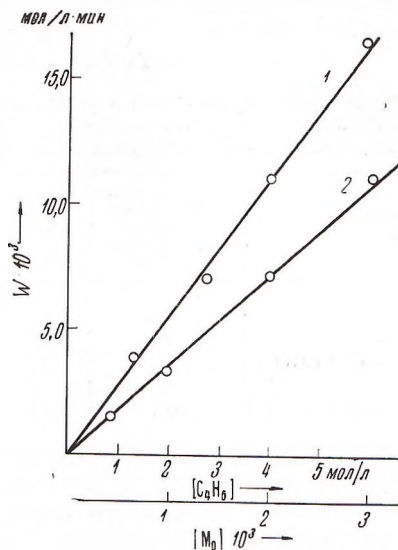


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от концентрации бутадиена (1) и катализатора (2). 1 — $[\text{Mo}] = 8 \cdot 10^{-3}$ мол/л; 2 — $[\text{C}_4\text{H}_6] = 4$ мол/л, температура полимеризации 30°C

Как видно из данных табл. 2, при действии кислоты на $(\pi\text{-R})_4\text{Mo}$ замещаются только две π -аллильные группы с выделением пропилена или бутена. Продукты сдвоявания аллильных групп (диаллил и дикротил) не были найдены. Таким образом, взаимодействие компонентов приводит к образованию соединений $(\pi\text{-R})_3\text{MoX}$ и $(\pi\text{-R})_2\text{MoX}_2$.

Для выяснения механизма полимеризации бутадиена и состава каталитически активного комплекса была изучена кинетика полимеризации dilatометрическим методом. Кинетические кривые характеризовались периодом индукции, после которого следовал участок стационарной активности.

Таблица 2

Стехиометрия взаимодействия тетра- π -аллил-(кротил)-молибдена с кислотами (температура 20°C , продолжительность реакции 15 мин.)

π -Аллильный комплекс молибдена	Активатор	Молярное отношение A/Mo	$\text{C}_4\text{H}_6/\text{Mo}$	Cl^-/Mo	π -Аллильный комплекс молибдена	Активатор	Молярное отношение A/Mo	$\text{C}_4\text{H}_6/\text{Mo}$	Cl^-/Mo
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{Mo}$	HCl	1	1	1	$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_4\text{Mo}$	HCl	1	1	1
	То же	2	2	2		То же	2	2	2
	» »	5	2	2		» »	5	2	2
	CCl_3COOH	1	1	—		CCl_3COOH	1	1	—
	То же	5	2	—		То же	5	2	—

Зависимость скорости полимеризации от отношения $\text{CCl}_3\text{COOH}/\text{Mo}$ представлена на рис. 1. Наибольшей каталитической активности соответствует исходное соотношение компонентов, равное 1:1. Была исследована зависимость стационарной скорости $W_{\text{ст}}$ полимеризации от концентрации катализатора и мономера (рис. 2). Как следует из рисунка, наблюдалась пропорциональная зависимость $W_{\text{ст}}$ от концентраций катализатора и бутадиена. Зависимость скорости полимеризации от температуры подчиняется уравнению Аррениуса. Вычисленная эффективная энергия активации равна 13 ± 1 ккал/моль.

Таблица 3

Вхождение кротильных групп в полимер
($\text{C}_4\text{H}_6/\text{Mo} = 250 : 1$, температура
полимеризации 20°C , конверсия 10%)

Каталитическая система	Метка в полимере, % от исходных кротильных групп	$[\eta]_{\text{тол}}^{25}$
$(\pi\text{-R})_4\text{Mo} - \text{HCl}$	0,3	3,4
$(\pi\text{-R})_4\text{Mo} - \text{CCl}_3\text{COOH}$	0,6	2,7
$(\pi\text{-R})_4\text{Mo} - \text{CCl}_3\text{CHO}$	0,5	2,6
$(\pi\text{-R})_4\text{Mo} - \text{CCl}_3\text{COCl}$	0,7	3,0

было найдено равным $4,0 \pm 0,3$. Другие использованные методы (ацидолиз, гидрирование) не привели к количественному отщеплению кротильных групп. С помощью меченого комплекса удалось также показать, что в ходе синтеза тетра- π -кротил-молибдена в отличие от аллильных комплексов молибдена не образуется ди-бис- π -кротилмолибден (³).

С использованием $(\pi\text{-C}_4^{14}\text{H}_7)_4\text{Mo}$ в сочетании с активирующими добавками было показано, что в образующийся полимер входит незначительное количество кротильных групп (табл. 3).

Полученный результат свидетельствует о малом числе активных центров полимеризации, что согласуется с высоким молекулярным весом полимеров.

Была исследована зависимость характеристической вязкости от конверсии бутадиена для каталитической системы $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_4\text{Mo} - \text{CCl}_3\text{COOH}$

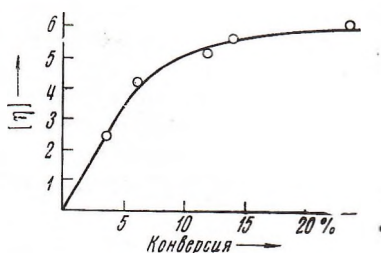


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости от конверсии бутадиена, $[\text{Mo}] = 8 \cdot 10^{-3}$ мол/л, $[\text{C}_4\text{H}_6] = 4$ мол/л, температура полимеризации 30°

(рис. 3). Начальный участок кривой рис. 3 свидетельствует о линейном росте характеристической вязкости с конверсией, что указывает на протекание полимеризации в этом интервале конверсий по механизму «живых» цепей.

Таким образом, на основе тетра- π -аллил-(кротил)-молибдена получены эффективные каталитические системы для синтеза аморфного высокомолекулярного 1,2-полибутадиена.

Результаты исследования реакций π -аллильных комплексов молибдена и данных по кинетике полимеризации бутадиена позволяют заключить, что активные центры полимеризации образуются на основе комплексов молибдена, содержащих три аллильные (или кротильные) группы и один анион, т. е. R_3MoX .

Авторы выражают глубокую благодарность А. П. Климову за проведение радиохимических измерений образцов полимеров.

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

Поступило
5 IX 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ F. Dawans, Ph. Teyssie, Bull. Soc. chim. France, 1967, 2930. ² S. Otsuka, K. Mori, M. Kawakami, J. Chem. Soc. Japan, Sec. Ind. Chem., 67, № 10, 1652 (1964); Chem. Abstr., 62, № 9, 10517 (1965). ³ W. Oberkirch, Dissertation. Techn., Hochschule, Aachen, 1963. ⁴ Р. И. Тер-Минасян, О. П. Паренего и др., ДАН, 194, 1372 (1970).