

УДК 547.35

ХИМИЯ

Т. В. СОБОЛЕВА, В. А. ЯКОВЛЕВ, Е. И. ТИНЯКОВА,
академик Б. А. ДОЛГОПОЛОС

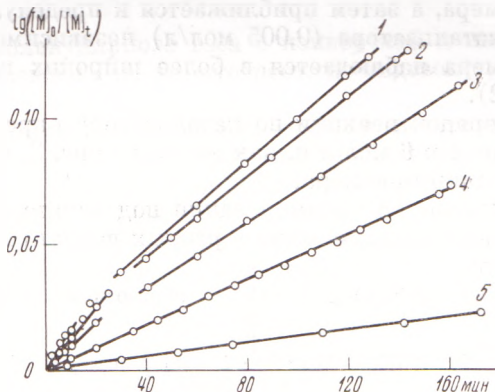
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА И ДРУГИХ ДИЕНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ БИС-π-АЛЛИЛНИКЕЛЬИОДИДА

Бис-π-аллил(кротил)никельиодид является стереоспецифическим катализатором, приводящим к образованию транс-полимеров бутадиена (¹⁻³) и изопрена (⁴). В случае бутадиена скорость полимеризации описывается уравнением $v = K[K_T]^{0,5}[M]$. Как полагают, процесс полимеризации протекает на мономерной форме комплекса, находящейся в равновесии с основной неактивной димерной формой. В широком диапазоне конверсий мономера существенную роль играют реакции передачи цепи (^{1, 2}).

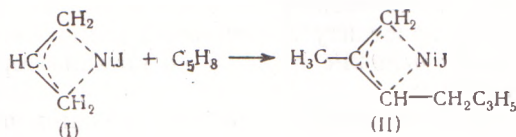
В настоящей работе изучались закономерности полимеризации изопрена и некоторых других диенов под влиянием бис-π-аллилникельиодида. Кинетику полимеризации изучали dilatометрическим методом в растворе толуола. Во всех случаях полиизопрен содержал около 95% 1,4-транс- и около 5% 3,4-звеньев.

На рис. 1 приведены полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых полимеризации изопрена, из которых следует, что при малых соотношениях мономер : катализатор (кривые 1, 2, 3) начальная скорость несколько выше, чем скорость основного процесса, протекающего стационарно до значительных конверсий. Скорости на стационарных участках

Рис. 1. Полимеризация изопрена под влиянием бис-π-аллилникельиодида, толуол, 70°, $[(\pi-C_3H_5NiI)_2]$, мол/л: 1-4-0,031; 5-0,005; $[C_3H_8]$, мол/л: 1-1; 2-2, 3-4; 4-7, 5-7,35



использовали для определения порядков реакции. При больших соотношениях мономер : катализатор (кривые 4, 5) процесс полимеризации протекает практически с самого начала стационарно. Повышенная скорость полимеризации на начальном участке (кривые 1—3) связана с быстрой реакцией иницирования — переходом от аллильного (I) к более стабильному активному центру (II)



Специальными опытами показано, что при полимеризации изопрена в массе при 23° реакция инициирования протекает фронтально и заканчивается при конверсии мономера около 1,5%.

На рис. 2 приведены зависимости скорости полимеризации от концентрации изопрена при двух концентрациях бис-π-аллилникельиодида. Из рис. 2 видно (кривая 1), что при концентрации катализатора 0,031 мол/л

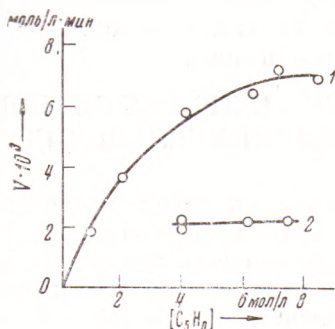


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации изопрена под влиянием бис-π-аллилникельиодида от концентрации мономера, толуол, 70°, $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\cdot\text{NiI})_2]$, мол/л: 1 — 0,031, 2 — 0,005

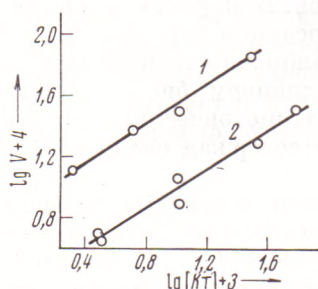


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости полимеризации изопрена под влиянием бис-π-аллилникельиодида от логарифма концентрации катализатора, толуол, 70°, $[\text{C}_5\text{H}_8]$, мол/л: 1 — 1; 2 — 6,25

скорость полимеризации вначале линейно растет с ростом концентрации мономера, а затем приближается к пределу. При более низкой концентрации катализатора (0,005 мол/л) независимость скорости от концентрации мономера наблюдается в более широких пределах последней (кривая 2, рис. 2).

Порядок реакции по катализатору определяли при концентрациях мономера 1 и 6 мол/л и, как видно из рис. 3, он равен 0,6 независимо от концентрации мономера.

В процессе полимеризации под влиянием димерных π-аллильных комплексов никеля, обычно в разных вариантах, рассматривают три основные стадии:

1. $(\text{PNiX})_2 \rightleftharpoons 2\text{PNiX}$ образование активной мономерной формы,
 $\quad \quad \quad \downarrow$
 $\quad \quad \quad \text{M}$
2. $\text{PNiX} + \text{M} \rightleftharpoons \text{PNiX}$ координация мономера на активном центре,
 $\quad \quad \quad \downarrow$
 $\quad \quad \quad \text{M}$
3. $\text{PNiX} \rightarrow \text{PMNiX}$ вхождение мономера в цепь.

где P — полимерная цепь, M — молекула мономера.

Порядок по катализатору 0,5 соответствует случаю, когда концентрация мономерной формы (стадия 1) весьма мала. При повышении степени диссоциации порядок по катализатору должен стремиться к единице. Высокая степень диссоциации пентенилникельгалогенидов, найденная в работе (5), указывает на существенное влияние алкильных заместителей в π-аллильной группе на константу диссоциации димер \rightleftharpoons мономер. С этим, по-видимому, связано повышение порядка по катализатору до 0,6 в случае полимеризации изопрена.

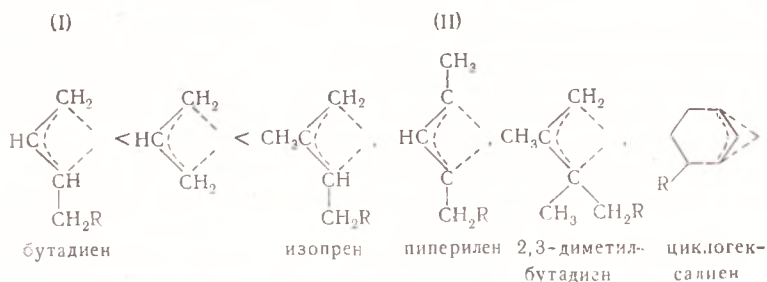
Найденная сложная зависимость скорости реакции от концентрации мономера находит объяснение в том, что в рассматриваемом случае при

Молекулярный вес полиизопрена непрерывно растет в ходе полимеризации вплоть до конверсии 90%. Ниже приведена зависимость характе-

The graph plots $\lg([M]_0/[M]_x)$ on the y-axis against time in minutes (min) on the x-axis. The y-axis has major ticks at 0, 0.05, and 0.10. The x-axis has major ticks at 0, 40, 80, and 120. Five linear data series are shown, all originating from (0,0). Curve 1 is the steepest, reaching a value of approximately 0.12 at 40 minutes. Curve 2 reaches approximately 0.11 at 120 minutes. Curves 3, 4, and 5 are much flatter, with curve 3 reaching about 0.03 at 120 minutes, and curves 4 and 5 reaching about 0.02 and 0.01 respectively at the same time.

$[\eta]_{\text{толуол}}$ дЛ/г	0,07	0,14	0,28	0,44	0,54
-------------------------------	------	------	------	------	------

На рис. 4 приведены полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых полимеризации бутадиена, изопрена, пиперилена, циклогексадиена и 2,3-диметилбутадиена под влиянием бис- π -аллилникельодида. Рост цепи в указанных случаях протекает с участием активных центров, которые могут быть разделены на две группы по их относительной стабильности сравнительно с исходным π -аллильным комплексом:



Меньшая стабильность л-кротильного комплекса является причиной некоторого индукционного периода, наблюдающегося при полимеризации бутадиена.

Скорость гомополимеризации изученных диенов падает в ряду
бутадиен > изопрен > пиперилен \approx циклогексадиен > 2,3-диметилбутадиен.

Эффективные константы скорости при 70°, определенные по стационарным участкам кривых на рис. 4, соответственно равны ($\text{мин}^{-1} \cdot 10^3$):
6,95; 1,98; 0,34; 0,37; 0,17.

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

Поступило
19 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. М. Лазуткин, В. А. Вашкевич и др., ДАН, 175, 859 (1967). ² I. F. Nagrod, L. R. Wallace, Macromolec., 2, 449 (1969). ³ А. Н. Лазуткина, Л. Я. Альт и др., Кинетика и катализ, 12, 1162 (1971). ⁴ Л. М. Варданян, Нго Зуй Кыонг и др., Высокомолек. соед., B13, 19, (1971). ⁵ А. Г. Азизов, О. К. Шареев и др., ДАН, 197, 1077 (1971).