

УДК 547.35

ХИМИЯ

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

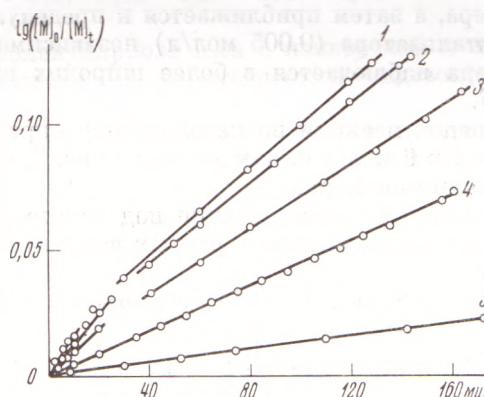
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА И ДРУГИХ ДИЕНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ БИС- π -АЛЛИЛНИКЕЛЬЮДИДА

Бис- π -аллил(кротил)никельюдид 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}).

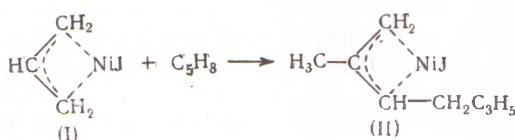
В настоящей работе изучались закономерности полимеризации изопрена и некоторых других диенов под влиянием бис- π -аллилникельюдида. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом в растворе толуола. Во всех случаях полизопрен содержал около 95% 1,4-транс- и около 5% 3,4-звеньев.

На рис. 1 приведены полулогарифмические аноморфозы 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 -аллилникельюдида, толуол, 70°, $[(\pi-C_5H_5NiJ)_2]$, мол/л: 1—4—0,031; 5—0,005; $[C_5H_8]$, 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 мас- се при 23° реакция инициирования протекает фронтально и заканчивается при конверсии мономера около 1,5 %.

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

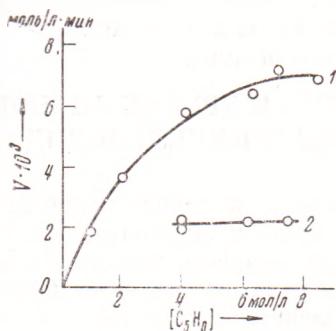


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации изопрена под влиянием бис- π -аллилникель-иодида от концентрации моно- мера, толуол, 70° , $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\cdot\text{NiI})_2]$, мол/л: 1 – 0,031, 2 – 0,005

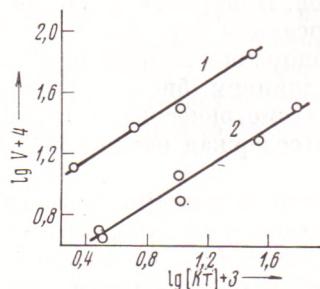


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости полимеризации изопрена под влиянием бис- π -аллилникельиодида от логарифма концентрации катализатора, толуол, 70° , $[\text{C}_5\text{H}_8]$, мол/л: 1 – 1; 2 – 6,25

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 мо- номера 1 и 6 мол/л и, как видно из рис. 3, он равен 0,6 независимо от кон- центрации мономера.

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

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

где Р – полимерная цепь, М – молекула мономера.

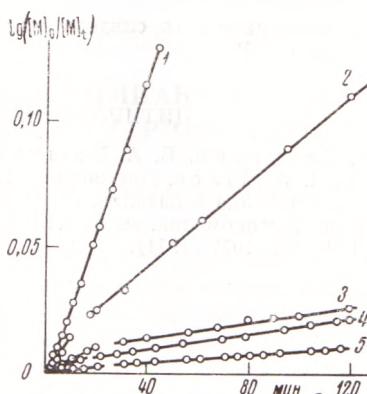
Порядок по катализатору 0,5 соответствует случаю, когда концентрация мономерной формы (стадия 1) весьма мала. При повышении степени диссоциации порядок по катализатору должен стремиться к единице. Вы- сокая степень диссоциации пентенилникельгалогенидов, найденная в работе (5), указывает на существенное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

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

малых концентрациях мономера общая скорость процесса определяется стадией 2, а при больших — стадией 3. Из зависимости скорости полимеризации от температуры в пределах 50–80° рассчитана эффективная энергия активации процесса, равная 18 ± 1 ккал/моль.

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

Рис. 4. Полимеризация диенов под влиянием бис- π -аллилникельиодида, толуол, 70°, [диен] = 2 мол/л, $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiJ})_2] = 0,03$ мол/л. 1 — бутадиен, 2 — изопрен, 3 — пиперилен, 4 — циклогексадиен-1,3, 5 — 2,3-диметильтубадиен



ристической вязкости полизопрена, определенной при 25° в толуоле, от конверсии при разных температурах (полимеризация в массе, $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiJ})_2] = 0,01$ мол/л):

Температура полимеризации 23° С

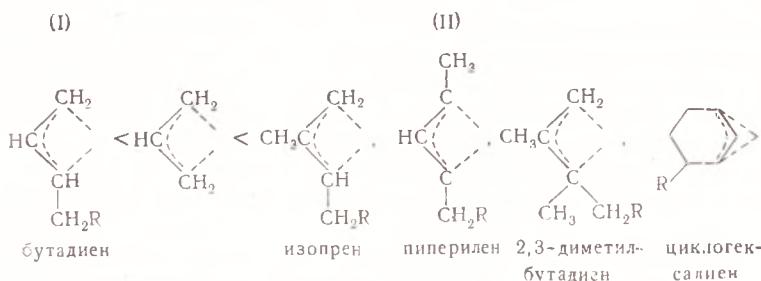
Выход, полимера, %	6,4	12,5	17,0	31,4
$[\eta]_{25^\circ}$, дл/г	0,10	0,15	0,18	0,29

Температура полимеризации 60° С

Выход полимера, %	6,9	13,3	30,0	63,5	89,0
$[\eta]_{20^\circ}$, дл/г	0,07	0,14	0,28	0,44	0,54

Непрерывное возрастание молекулярного веса с конверсией и независимость его от температуры указывает на то, что рост, по-видимому, протекает по типу «живых» цепей.

На рис. 4 приведены полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых полимеризации бутадиена, изопрена, пиперилена, циклогексадиена и 2,3-диметильтубадиена под влиянием бис- π -аллилникельиодида. 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:



Как видно из рис. 4, более высокая скорость в начальных стадиях процесса (стадия инициирования) наблюдается в случае перехода от π -аллильного комплекса к более стабильным (группа II).

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

Скорость гомополимеризации изученных диенов падает в ряду
бутадиен>изопрен>пиперилен≈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. Naggod, 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., Б13, 19, (1971). ⁵ А. Г. Азизов, О. К. Шариф и др., ДАН, 197, 1077 (1971).