

УДК 542.952+541.64

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. С. НОВИКОВА, А. П. КЛИМОВ, О. П. ПАРЕНАГО,
В. М. ФРОЛОВ, Г. В. ИСАГУЛЯНЦ, академик Б. А. ДОЛГОПОЛОСК

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ СИСТЕМЫ $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 - \text{CCl}_3\text{COCl}$

Ранее нами были исследованы кинетика и стадийный механизм полимеризации бутадиена в присутствии системы π -кротилникельхлорид — трихлоруксусная кислота (¹⁻³). Поскольку производные трихлоруксусной кислоты, в частности, хлорангидрид, также являются сокатализаторами полимеризации бутадиена (⁴), представляло интерес исследовать кинетику полимеризации в присутствии системы $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 - \text{CCl}_3\text{COCl}$.

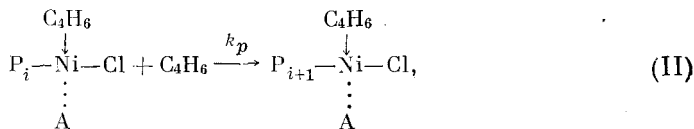
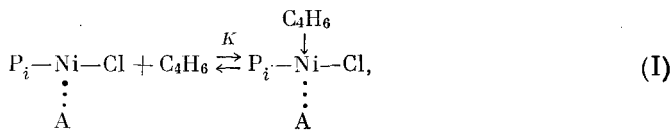
Исходный бис- π -кротилникельхлорид синтезировали по методу Фишера из тетракарбонила никеля и хлористого кротила в атмосфере аргона (⁵). Хлорангидрид трихлоруксусной кислоты получали взаимодействием трихлоруксусной кислоты и хлористого бензоила (⁶). Кинетику полимеризации бутадиена изучали в вакуумной установке, позволяющей поддерживать постоянную концентрацию мономера в ходе опыта (⁷). Опыты по полимеризации проводили в условиях предварительного формирования каталитического комплекса в отсутствие мономера в растворе толуола при 20°. Исходное соотношение $\text{Ni}/\text{CCl}_3\text{COCl}$ обычно составляло 1:1. Концентрация π -кротильного комплекса при формировании катализатора равнялась 0,04 мол/л. Время взаимодействия варьировали от 1 до 20 мин. В условиях полимеризации концентрацию катализатора изменяли от $2 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ мол/л, а бутадиена от 0,4 до 2,0 мол/л. Температура составляла 10–35° С. π -Кротилникельхлорид, меченный C^{14} , синтезировали из меченого хлористого кротила, полученного, в свою очередь, гидрохлорированием радиоактивного бутадиена. Молярная радиоактивность $(\pi\text{-C}^{14}\text{C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$ составляла $1,06 \cdot 10^9$ расп/мин·моль. Радиоактивность растворов полибутадиена измеряли с помощью сцинтилляционного счетчика «Jscor-300» по методике, описанной в работе (¹).

При взаимодействии толуольных растворов π -кротилникельхлорида с хлорангидридом трихлоруксусной кислоты при 20° С происходит быстрое выпадение осадка, являющегося каталитически активным в процессе полимеризации (при введении бутадиена система становится гомогенной). Кинетика полимеризации бутадиена существенным образом зависит от времени взаимодействия компонентов. На рис. 1 представлена зависимость стационарной скорости процесса от времени формирования каталитического комплекса, из которой следует, что активность системы проходит через максимум, отвечающий времени взаимодействия около двух минут. Однако в этих условиях кинетика процесса характеризуется невоспроизводимостью и поэтому дальнейшие исследования кинетических закономерностей проводили при формировании катализатора в течение 5-ти минут.

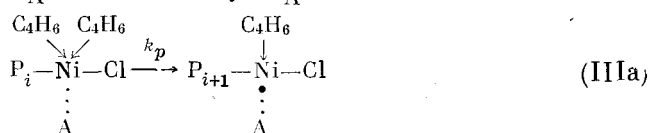
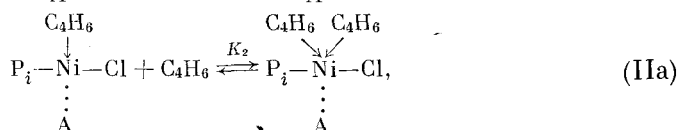
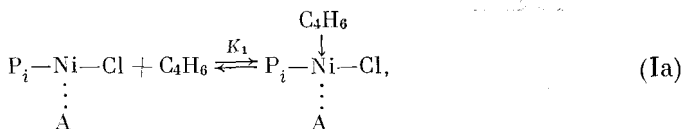
Следует отметить, что период стационарного протекания реакции полимеризации при 25° С составляет 60–90 мин. в отличие от каталитической системы $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 - \text{CCl}_3\text{COOH}$, где постоянная скорость процесса наблюдалась в течение 4–5-ти час. Этот результат свидетельствует о наличии реакций кинетического обрыва.

Зависимость стационарной скорости реакции полимеризации от концентрации катализатора подчиняется уравнению первого порядка (рис. 2). Исследование зависимости скорости полимеризации от концен-

трации бутадиена показало, что в изученном интервале концентраций последнего наблюдается второй порядок по мономеру (рис. 3). Как и в случае ранее описанной системы $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 - \text{CCl}_3\text{COOH}$ механизм полимеризации включает в себя промежуточный акт комплексобразования молекулы мономера с активным центром и вхождение следующей молекулы мономера при взаимодействии с этим комплексом по следующей схеме:



причем равновесие (I) сдвинуто влево, или:



(равновесия (Ia) и (IIa) сдвинуты влево), где А сокатализатор.

Скорость полимеризации можно представить уравнениями:

$$W = k_p \cdot K \cdot C_a \cdot C_m^2 \quad (\text{IV})$$

или

$$W = k_p \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot C_a \cdot C_m^2, \quad (\text{V})$$

где C_a — концентрация «потенциальных» активных центров $\text{P}_i\text{-Ni-Cl}$. Кон-

центрация «потенциальных» активных центров определялась двумя методами: радиохимическим (с применением меченого π -кrotильникельхлорида) и методом дозированного ввода ингибитора — окиси углерода.

Известно, что в ходе формирования каталитического комплекса при взаимодействии π -кrotильникельхлорида с трихлоруксусной кислотой отщепляется основное количество исходных π -кrotильных групп (~90%). Оставшиеся в составе каталитического комплекса кrotильные группы инициируют полимеризацию бутадиена и поскольку инициирование процесса носит фронтальный характер, т. е. завершается в самом начале полимеризации, вхождение меченых кrotильных групп в полимер позволило определить количество «потенциальных» активных центров полимеризации ⁽¹⁾. Этот метод был применен нами и для системы $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 - \text{CCl}_3\text{COCl}$.

Количество кrotильных групп, вошедших в полимер ($M_v = 40\,000$), оказалось равным 8—9% от их исходного содержания в системе.

Опыты по дозированному ингибированию процесса полимеризации окисью углерода проводились в кинетической установке в условиях стационарной активности катализатора при постоянной концентрации мономера. На рис. 4 приведена зависимость стационарной скорости процесса от количества введенной СО. Из рисунка следует, что стационарная скорость процесса линейно уменьшается с увеличением количества ингибитора, введенного в систему. Экстраполяция полученной зависимости к нулевому значению скорости приводит к минимальному количеству окиси

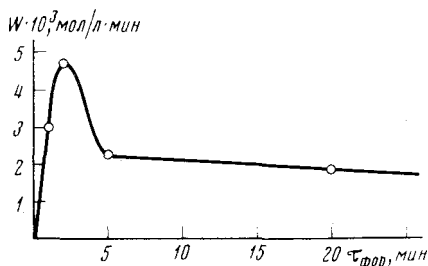


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от времени формирования каталитического комплекса. Температура 25° С, $C_{\text{мон}}=0,83$ мол/л, $C_{\text{кат}}=5,8 \cdot 10^{-3}$ мол/л

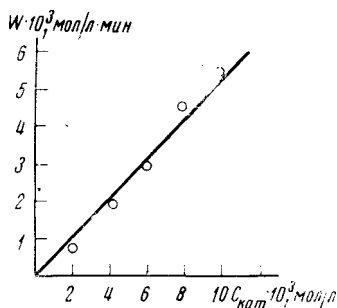


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от концентрации катализатора. Температура 25° С, $C_{\text{мон}}=0,9$ мол/л

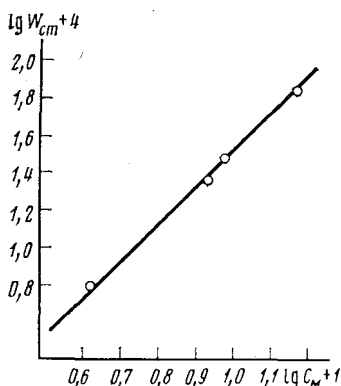


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от концентрации бутадиена. Температура 25° С, $C_{\text{кат}}=6 \cdot 10^{-3}$ мол/л

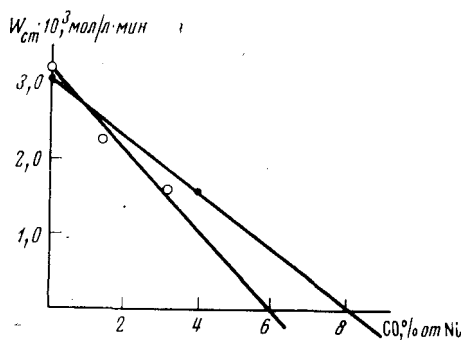


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации от количества введенного ингибитора. Температура 25° С, $C_{\text{мон}}=1,1$ мол/л, $C_{\text{кат}}=6 \cdot 10^{-3}$ мол/л

углерода, необходимой для полного подавления процесса. Эта величина составляет 7—8% от количества введенного л-кротилникельхлорида в расчете на мономерную форму, что с точностью до ошибки опыта совпадает с величиной содержания кротильных групп в полимере. На этом основании можно считать, что полученные результаты характеризуют количество «потенциальных» активных центров в системе C_a . Таким образом, может быть найдено значение эффективной константы скорости полимеризации $k_{\text{эфф}}$:

$$k_{\text{эфф}} = k_p K \text{ или } k_{\text{эфф}} = k_p K_1 \cdot K_2.$$

Для 20° С величина $k_{\text{эфф}}$ оказалась равной $5,2 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{мин}$.

Обращает на себя внимание малая величина эффективной энергии активации процесса, найденная из температурной зависимости константы скорости полимеризации и равная 3 ккал/моль (опыты были проведены при Ni/хлораль=2:1 и времени формирования катализатора 10 мин.).

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

Поступило
25 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. М. Фролов, Г. В. Исагулянц и др., ДАН, т. 195, 860 (1970). ² В. М. Горелик, Е. С. Новикова и др., Кинетика и катализ, т. 13, 1428 (1972). ³ В. М. Горелик, О. П. Паренаго и др., Кинетика и катализ, т. 14, 1446 (1973). ⁴ О. К. Шараяв, А. В. Алферов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2583. ⁵ E. O. Fischer, G. G. Burger, Zs. Naturforsch., B16b, 77 (1961). ⁶ Herbert C. Brown, J. Am. Chem. Soc., v. 60, 1326 (1938). ⁷ В. М. Горелик, Канд. дисс., ИНХС АН СССР, 1972.