

УДК 541.64:547.514.71

ХИМИЯ

Н. И. ПАКУРО, А. Р. ГАНТМАХЕР, академик Б. А. ДОЛГОПЛОСК

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОПЕНТЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
ГОМОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
 $\text{MoCl}_3(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2 - \text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$**

В настоящее время большое внимание уделяется изучению процессов полимеризации циклоолефинов с раскрытием цикла под действием различных каталитических систем на основе соединений вольфрама, молибдена и некоторых других металлов.

Изучение кинетики полимеризации в таких системах затрудняется сложностью состава и гетерогенностью катализаторов, недостаточно хорошей воспроизводимостью результатов и в ряде случаев чрезвычайно высокими скоростями процессов. В настоящей работе была применена гомогенная каталитическая система трихлордистеарат молибдена — диэтилалюминийхлорид, описанная в патенте ⁽¹⁾. Нами были найдены условия, обеспечивающие повышение эффективности этой системы, и получение воспроизводимых результатов.

Полимеризация проводилась в dilatометрах в растворе толуола. Дозировка веществ осуществлялась в цельнопаяной стеклянной аппаратуре в условиях высокого вакуума. Компоненты катализатора смешивали в присутствии мономера. Полимеризация начиналась в момент разбивания внутри dilatометра тонкостенного шарика с раствором диэтилалюминийхлорида.

Трихлордистеарат молибдена получали при взаимодействии MoCl_3 со стеариновой кислотой в растворе гептана при 55°С в условиях вакуума с отконденсацией вместе с растворителем выделяющегося хлористого водорода. После сушки под вакуумом стеарат молибдена растворяли в толуоле.

Циклопентен обрабатывали растворами сульфата Fe^{2+} и едкого натра для очистки от перекисей, затем перегоняли и сушили натриевой проволокой и этиллитием. Аналогичным образом очищали циклооктадиен-1,5. Диэтилалюминийхлорид очищали переоконденсацией в вакууме. Толуол и гептан очищали по обычным методикам с последующей осушкой этиллитием.

Микроструктуру полимеров рассчитывали по и.-к. спектрам, которые снимали в растворе сероуглерода на приборе UR-10.

Характеристические вязкости полимеров определяли в толуоле при 30°. Расчет молекулярных весов проводили по формуле $\lg M = 4,75 + 1,45 \lg [\eta]$ ⁽²⁾.

Как показано в табл. 1, при полимеризации циклопентена под действием указанного катализатора в интервале температур от 3 до 25° образуется высокомолекулярный полипентенилен, содержащий около 80% транс-звеньев. При значительном снижении температуры полимеризации (до —30°) повышается содержание цис-звеньев в полимере до 52—59%. При этом скорость полимеризации чрезвычайно мала. Приготовление катализатора производили при температуре полимеризации в присутствии мономера.

Интересно отметить, что циклооктадиен-1,5, в отличие от циклопентена, очень медленно полимеризуется под действием данного катализатора с образованием низкомолекулярного полибутадиена, содержащего 82% цис-звеньев.

Как следует из данных табл. 1, молекулярные веса полученного полипентенилена на ранних стадиях полимеризации значительно выше молекулярных весов, рассчитанных из предположения о том, что количество активных центров равно концентрации катализатора в системе. По-видимому, концентрация действующих активных центров составляет лишь небольшую долю от введенного катализатора.

На рис. 1 представлена зависимость выхода полипентенилена от соотношения компонентов катализатора при различных температурах. Как видно из рисунка, эта зависимость имеет острый максимум при $Al/Mo=1,2$. По-видимому, при избытке алюминийорганического соединения идет более

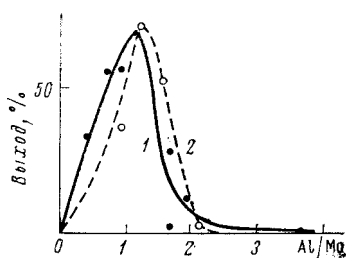


Рис. 1

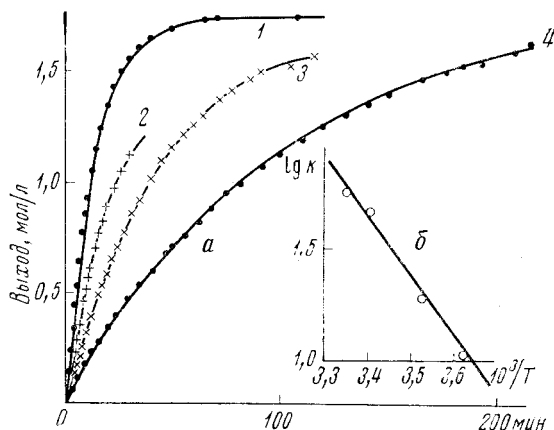


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода полимера от соотношения компонентов катализатора. Концентрация мономера 2,7–2,9 мол/л; концентрация $MoCl_3(C_{17}H_{35}COO)_2$ 4,5–4,7 (1), 0,60–0,63 (2) ммол/л. 1 – $t=26^\circ$, 2 – 3° . Продолжительность полимеризации 2 часа

Рис. 2. Зависимость выхода полимера от времени при различных температурах полимеризации (а): 1 – 25° , 2 – 20° , 3 – 10° , 4 – $2,7^\circ$, и зависимость логарифма константы скорости полимеризации от обратной температуры (б). $m-m_p=1,7$ мол/л; концентрация мономера: 2,84 (1), 2,65 (2), 2,39 (3), 2,20 (4) мол/л; концентрация катализатора 1,2 ммол/л; $Al/Mo=1,1$

глубокое восстановление молибдена, приводящее к неактивным в полимеризации продуктам. Аналогичное явление наблюдается при использовании диоксиалюминийхлорида (табл. 1).

При смешении компонентов катализатора в отсутствие мономера при концентрациях, применяемых для полимеризации, и выдерживании в течение нескольких часов при комнатной температуре выход полимера остается таким же, как и при смешении в присутствии мономера. При более высокой концентрации компонентов катализатора (~ 20 ммол/л) выдерживание каталитической системы без мономера в течение нескольких суток приводит к дезактивации катализатора, что, по-видимому, обусловлено более глубоким восстановлением молибденовой компоненты в этих условиях.

На рис. 2 представлены кинетические кривые полимеризации циклопентена при различных температурах. Вычисленная по этим данным энергия активации системы оказалась равной $12,5 \pm 1$ ккал/мол.

Как показано в работе (3), полимеризация циклопентена является равновесным процессом. В этом случае скорость полимеризации должна зависеть от величины $(m-m_p)$, где m – концентрация мономера в системе, m_p – равновесная концентрация мономера. На рис. 3 приведена полученная нами зависимость начальной скорости полимеризации от исходной концентрации мономера при $2,7^\circ$. Как видно из рисунка, эта зависимость

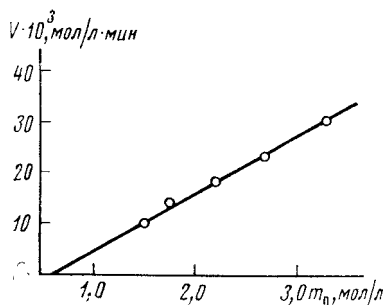


Рис. 3

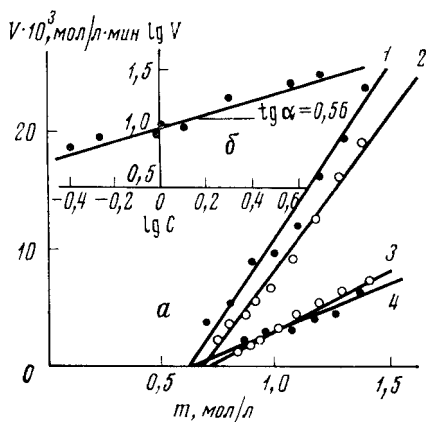


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации мономера. Концентрация $\text{MoCl}_3(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ 1,2 ммол/л. Здесь и на рис. 4 $\text{Al}/\text{Mo} = 1,1$; температура 2,7°

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации в ходе процесса от текущей концентрации мономера (а); концентрация $\text{MoCl}_3(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$: 5,20 (1), 3,91 (2), 1,00 (3), 0,413 ммол/л (4) и зависимость логарифма скорости полимеризации от логарифма концентрации катализатора (б). Начальная концентрация мономера 1,4 мол/л

представляет собой прямую линию, отсекающую на оси абсцисс величину $m_p = 0,6$ мол/л, что хорошо согласуется с величиной равновесной концентрации, полученной в работе (3) (m_p для 0° С 0,51 мол/л). Из данных, приведенных на рис. 4, следует, что в изучаемой системе имеет место линейная зависимость скорости полимеризации от текущей концентрации мономера, причем отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, характеризует величину m_p при данной температуре. Таким образом, в ходе процесса также соблюдается первый порядок реакции по мономеру.

По катализатору наблюдается порядок реакции, близкий к 0,6 (рис. 4). Как отмечалось выше, активность применяемой каталитической системы

Таблица 1

Характеристика полимеров, полученных при полимеризации циклопентена под действием катализатора $\text{MoCl}_3(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$

№ п.п.	Концентрация		Al/Mo	Т-ра, °С	Время, мин.	Выход, %	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$ расч.	Содержание звеньев, %	
	$\text{MoCl}_3(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$, ммол/л	ПП, мол/л								цис-	транс-
1	7,22	3,70	1,10	25	10	20	4,17	447000	7000	21	79
2	7,22	3,70	1,10	25	60	73	2,45	204000	25600	21	79
3	1,56	2,00	1,05	25	130	38				22	78
4	1,22	3,31	1,06	2,7	270	68	2,33	195000	150000	21,5	78,5
5	1,20	3,37	1,11	2,6	15	8,5	3,27	319000	18400	28	72
6	1,00	1,43	1,20	2,7	300	50				16	84
7	3,20	1,95	1,93	—30	870	1,0				59	41
8	3,76	2,16	1,01	—30	870	1,8				52	48
9*	5,2	4,33	1,20	25	1300	11				82	18
10**	4,4	2,69	0,97	25	120	72,5				20	80
11**	4,9	2,68	2,02	25	120	25					

* Полимеризация циклооктадиена-1,5.

** В качестве алюминийорганического соединения использован диэтилалюминийхлорид.

чрезвычайно сильно зависит от условий образования каталитического комплекса, влияющих на степень восстановления молибдена. При увеличении концентрации катализатора ($Al/Mo = \text{const}$) степень восстановления молибденовой компоненты, по-видимому, возрастает, активность каталитической системы относительно снижается, вследствие чего наблюдаемый порядок по катализатору оказывается дробным.

Таким образом, скорость полимеризации может быть представлена следующим образом:

$$V = K[Mo]^{0,6}(m - m_p).$$

Эффективная константа скорости полимеризации при $2,7^\circ$ оказалась равной $10,8 \pm 1 \text{ л}^{0,6}/\text{мол}^{0,6} \cdot \text{мин.}$

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

Поступило
10 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. A. Zuech, Fr. Pat. № 1 561 026 (1969); Chem. Abstr., v. 72, № 3, 3017 (1970).
² G. Gianotti, U. Bonichelli, D. Borghi, Makromol. Chem., v. 166, 235 (1973). ³ A. Offstead, N. Calderon, Makromol. Chem., v. 154, 21 (1972).