

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том IV

1962

№ 12

**ОБ ИЗОМЕРИЗУЮЩЕМ ДЕЙСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЫ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{CrCl}_3$ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
БУТЕНА-1**

***E. L. Ерасова, Б. А. Кренцель, Н. А. Покатило,
A. B. Топчияев***

В литературе сообщалось [1], что катализитическая система $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{CrCl}_3$ оказывается достаточно активной при стереоспецифической полимеризации пропилена.

Нами была исследована возможность использования этой системы, выгодно отличающейся практической инертностью CrCl_3 к воздуху и влаге, в реакции полимеризации бутена-1. Ранее нами было показано [2, 3], что с катализаторами AlR_3 в сочетании с TiCl_4 или TiCl_3 бутен-1 дает высокомолекулярные полибутины различной степени стереорегулярности, в зависимости от соотношения компонентов катализатора и условий осуществления реакции.

В проведенной серии опытов ампульной полимеризации бутена-1 с катализатором $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{CrCl}_3$ в широком интервале температур ($20-80^\circ$) наблюдалось незначительное превращение мономера в полибутен (конверсия до 5 % по весу). Изменение температуры полимеризации и соотношения компонентов катализатора практически не оказывали влияния на выход полимера, по свойствам не отличающегося от описанного нами ранее [2, 3]. Однако при работе с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{CrCl}_3$ наблюдалась значительная изомеризация бутена-1 в бутен-2, практически отсутствующая при полимеризации бутена-1 в аналогичных условиях с катализатором $\text{AlR}_3 + \text{TiCl}_4$. Степень изомеризации исходного бутена-1 видна из следующих данных характерных опытов, проведенных при отношениях $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{CrCl}_3 = 4 : 1$ и времени реакции 30 час. (таблица).

Наименование составных частей мономера	До опыта		После опыта	
	вес. %	г	вес. %	г

Опыт 5, температура 50°

Бутен-1	60,0	3,8	18,3	1,03
цик-Бутен-2	20,65	1,36	51,8	2,91
транс-Бутен-2	19,35	1,16	29,9	1,63

Опыт 4, температура 80°

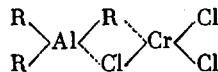
Бутен-1	70,03	5,8	24,41	1,73
цик-Бутен-2	11,42	0,95	41,07	2,95
транс-Бутен-2	18,55	1,54	34,52	2,47

В условиях, полностью аналогичных опыту 5, было проверено изомеризующее действие одного CrCl_3 , которое, как видно из следующих ре-

зультатов, оказалось крайне незначительным:

Наименование составных частей фракции C ₄	Состав до опыта, вес. %	Состав после опыта, вес. %
Бутен-1	63,71	63,2
цис-Бутен-2	16,73	17,85
транс-Бутен-2	19,56	18,95

Таким образом, образование катализитического комплекса, которому с наибольшей вероятностью можно приписать следующее строение:



резко повышает изомеризующее действие хромосодержащего катализатора.

Экспериментальная часть

Полимеризацию бутена-1 проводили в стеклянных ампулах, помещенных в термостат с силиконовой жидкостью, при непрерывном перемешивании. Температуру поддерживали в заданных пределах с точностью $\pm 0,5^\circ$. Используемый для полимеризации бутен-1 получали дегидратацией нормального бутилового спирта над активной окисью алюминия при $270-300^\circ$. Полученный бутен-1 анализировали методом газожидкостной хроматографии.

CrCl₃, содержащий по анализу 100% основного вещества, был получен хлорированием чистого металлического хрома в институте металлургии АН ССР у И. А. Магидсона, которому авторы приносят благодарность.

Полимеризацию проводили при молярных соотношениях компонентов катализатора $(C_2H_5)_3Al : CrCl_3 = 1 : 1; 1 : 2; 1 : 6; 1 : 9$.

Исследовали диапазон температур от 30 до 80° .

По окончании опыта охлажденную до 70° ампулу вскрывали. Непрореагировавший бутен-1 перегоняли в другую охлажденную ампулу и подвергали анализу. После этого непрореагировавший катализатор разлагали в токе инертного газа подкисленным метиловым спиртом. Затем содержимое ампулы переносили на пористый фильтр, и полученный полимер промывали абсолютным изопропиловым спиртом. Поскольку полимер был сильно загрязнен непрореагировавшим CrCl₃, освободиться от которого было довольно трудно, приходилось извлекать полимер горячим бензолом с последующим переосаждением его метиловым спиртом.

Затем полимер сушили в вакууме до постоянного веса при $40-60^\circ$. Полученный полимер имел температуру размягчения порядка $80-90^\circ$, что соответствовало температуре размягчения полибутилена, полученного на каталитической системе $(изо-C_4H_9)_3Al + TiCl_4$.

Выводы

Показано изомеризующее действие системы $(C_2H_5)_3Al + CrCl_3$ в реакции полимеризации бутена-1.

Институт нефтехимического синтеза АН ССР

Поступила в редакцию
1 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Gillespie, J. W. Tordman, Industr. and Engng. Chem., 51, 1365, 1959.
2. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Н. А. Покатило, Е. Л. Ерасова, Докл. АН ССР, 124, 255, 1959.
3. Н. А. Покатило, Е. Л. Ерасова, А. М. Уннат, Б. А. Кренцель, А. В. Топчиев, Труды Института нефти, т. 14, 58, 1960.

**ISOMERIZING ACTION OF THE CATALYTIC SYSTEM IN THE POLYMERIZATION
OF BUT-L-ENE**

*E. L. Erasova, B. A. Krentsel, N. A. Pokatilo,
A. V. Topchiev*

S u m m a r y

Polymerization of α -butylene has been carried out in the presence of the catalytic system $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{CrCl}_3$. It has been shown that over a wide temperature range (20–80°) very little conversion of the monomer to polybutene takes place. Change in polymerization temperature and in the component ratio of the catalyst has practically no effect on the polymer yield. Considerable isomerization of but-1-ene to but-2-ene took place, a reaction which practically did not occur under similar conditions in the presence of the catalyst $\text{AlR}_3 + \text{TiCl}_4$.