

ля в полимерную эмульсию сопровождается фазовым превращением дисперсной фазы и дисперсионной среды, происходящим в различных местах зоны взаимодиффузии.

Институт физической химии АН СССР  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт пленочных материалов  
и искусственной кожи

Поступила в редакцию  
6 X 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чалых, К. И. Фрейдгейм, В. И. Алексеенко, Высокомолек. соед., **A12**, 5, 1970.
2. В. Шашко, Пром-сть искусственной кожи, 1968, № 1, 8.
3. А. Нипот, Диссертация, 1969.
4. М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., **34**, 201, 1966.
5. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Докл. АН СССР, **161**, 1146, 1965.
6. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., **7**, 586, 1965.
7. К. И. Фрейдгейм, В. И. Алексеенко, Я. М. Ябко, С. Л. Полинский, Пром-сть искусственной кожи, 1970, № 2, 3.

---

УДК 541.64:542.952:547.314.4

## О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 3-МЕТИЛБУТЕНА-1 НА КОМПЛЕКСНОМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

*Ю. В. Новодержкин, Ю. Я. Гольдфарб, Б. А. Кренцель*

Известно, что 3-метилбутен-1 (МБ) и 4-метилпентен-1 полимеризуются в присутствии катализаторов Циглера — Натта в высокомолекулярные, стереорегулярные полимеры, обладающие ценными специфическими свойствами. Однако промышленное производство этих полимеров осложняется изомеризацией мономеров в процессе полимеризации и высоким расходом катализатора при относительно низком выходе полимера. Из опубликованных в литературе данных видно, что эффективность катализаторов наиболее резко падает в случае полимеризации МБ. Представлялось поэтому целесообразным исследовать полимеризацию именно этого мономера.

Изучение полимеризации МБ проводили в присутствии катализитической системы  $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_3$ . На рис. 1 представлено влияние различной концентрации катализатора на выход поли-МБ (ПМБ). Как видно из кривой 4, выход полимера на 1 г  $TiCl_4$  остается без изменения при увеличении концентрации катализатора. Выход полимера достигает максимального значения за 3—4 часа, после чего полимеризация практически прекращается (рис. 2, кривая 1), причем прекращение полимеризации происходило при образовании в реакционной смеси сравнительно небольшого количества полимера (рис. 1, кривая 4); выход полимера на 1 г  $TiCl_4$  чрезвычайно мал.

На первый взгляд это обстоятельство можно связать с изменением активности катализитической системы. Очевидно, прежде всего изменение активности катализатора можно было бы отнести за счет старения катализитической системы. Однако результаты исследований показывают большую стабильность применяемой катализитической системы. Полимеризацию проводили в растворе *n*-гептана, продолжительность каждого опыта составля-

ла 8 час.  $[M\bar{B}]_0 = 1,88$ ,  $[TiCl_4]_0 = 0,057$  моль/л, мольное соотношение Al:Ti = 2:1, температура 80°.

Время старения, часы	0	1	2	4	8
Выход полимера, %	22,1	23,2	23,4	27,8	23,2

Интересно в этой связи отметить, что при предварительном выдерживании катализатора в отсутствие мономера в течение 3—4 час. выход полимера даже несколько увеличивался. Аналогичное явление происходит и при полимеризации октадецена [1].

Другой причиной дезактивации катализатора может являться действие на него β-олефина — 2-метилбутена-2 (2-МБ-2), образующегося при изомеризации МБ в процессе полимеризации.

Литературные данные, относящиеся к вопросу о влиянии β-олефинов на катализ в присутствии катализаторов Циглера — Натта, не дают однозначного ответа на этот вопрос. Ряд авторов считают, что β-олефин влияет на активность катализитической системы [2], другие придерживаются противоположной точки зрения [3].

При проведении хроматографического анализа реакционной смеси, полученной при полимеризации МБ на указанной выше катализитической системе, нами было обнаружено наличие 2-МБ-2 (16 вес. %) и 2-метилбутена-1 (1 вес. %). Тем не менее, присутствие 16 вес. % 2-МБ-2 в реакционной смеси, как показали проведенные испытания, не оказывает существенного влияния на выход ПМБ (рис. 1, кривая 1).

Хроматографический анализ реакционной смеси, полученной в разные промежутки времени, позволил обнаружить любопытную закономерность в изменении концентрации МБ. Оказалось, что при смешении катализатора с мономером происходит резкое уменьшение концентрации мономера: при этом выход по-

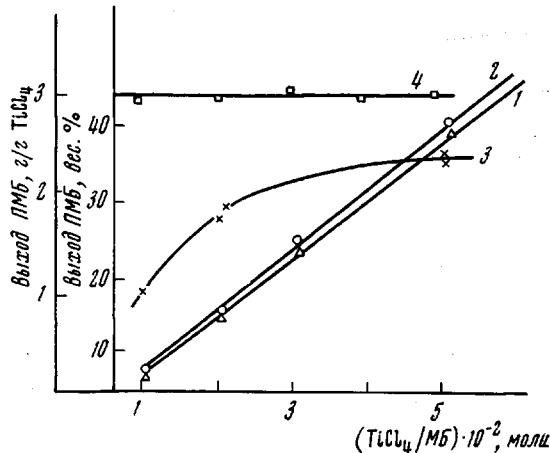


Рис. 1. Зависимость выхода полимера от концентрации катализатора и состава реакционной смеси:

1 — ПМБ, полученный в присутствии 2-МБ-2, *n*-гептан,  $[2\text{-МБ-2}]_0 = 0,30$  моль/л; 2, 3 — ПМБ, полученный в присутствии *n*-гептана и бензола соответственно; 4 — выход ПМБ з/г  $TiCl_4$  в присутствии *n*-гептана. Продолжительность полимеризации 6 час., 80°,  $[M\bar{B}]_0 = 1,88$  моль/л, соотношение Al:Ti = 2:1

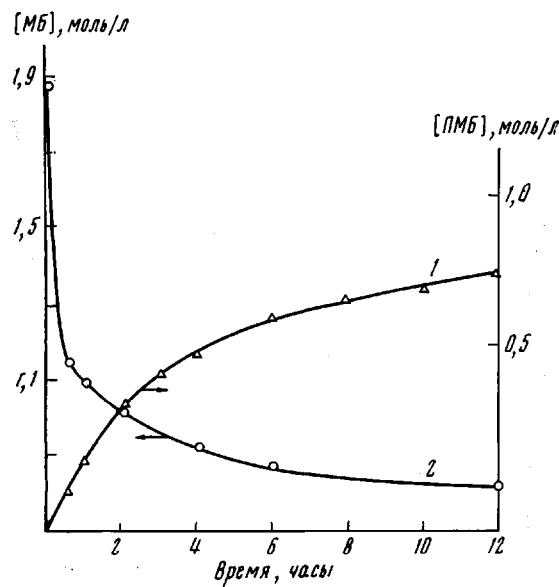


Рис. 2. Кинетическая кривая полимеризации МБ (1) и изменение концентрации МБ в процессе полимеризации (2) при 80°;  $[M\bar{B}]_0 = 1,88$ ,  $[TiCl_4]_0 = 0,057$  моль/л, Al:Ti = 2:1, растворитель — *n*-гептан

лимера за то же время равен 0,01—0,02% (рис. 2, кривая 2); по-видимому, это первоначальное уменьшение концентрации мономера связано с адсорбцией его на катализаторе. Этот факт не привлек бы нашего внимания, если бы не оказалось, что количество полимера, полученного после практически полного прекращения полимеризации, совпадает с количеством адсорбированного в начальный момент времени мономера.

Как видно из приведенных ниже данных, сумма количеств МБ (A, г), израсходованного на образование полимера и МБ (B, г), оставшегося в катализаторе (не успевшего заполимеризоваться и выделенного при разложении катализатора), практически всегда остается постоянной. Это равенство сохраняется и при различном времени проведения полимеризации. Температура полимеризации 80°,  $[MB]_0 = 1,88$  моль/л, мольное соотношение Al : Ti = 2 : 1,  $[TiCl_4]_0 = 0,057$  моль/л. В качестве растворителя применяли *n*-гептан.

Время, мин.	5	15	30	60	90	120	180	360	720	1440
ПМБ (A, г)	0,008	0,03	0,07	0,130	0,180	0,220	0,300	0,384	0,458	0,488
МБ (B, г)	0,502	0,48	0,44	0,380	0,332	0,292	0,208	0,125	0,055	0,022
(A + B), г	0,510	0,51	0,51	0,510	0,512	0,512	0,508	0,509	0,513	0,510

Таким образом, остается предположить, что образование полимера в присутствии вышеуказанной гетерогенной катализитической системы происходит в основном лишь за счет того количества мономера, который сорбировался на катализаторе в начальный момент полимеризации.

#### Изменение константы скорости полимеризации МБ в зависимости от продолжительности полимеризации

(80°,  $[MB]_0 = 1,88$ ,  $[TiCl_4]_0 = 0,059$  моль/л; Al : Ti = 2 : 1, растворитель *n*-гептан)

Продолжительность, мин.	Выход ПМБ, г/ $TiCl_4$	$k \cdot 10^{-4}$ , сек $^{-1}$	$k \cdot 10^{-5}$ , сек $^{-1}$	Продолжительность, мин.	Выход ПМБ, г/ $TiCl_4$	$k \cdot 10^{-4}$ , сек $^{-1}$	$k \cdot 10^{-5}$ , сек $^{-1}$
30	0,60	0,92	—	240	2,65	—	0,36
60	1,20	0,94	—	360	2,74	—	0,34
120	2,10	—	0,33	720	3,30	—	0,37

Следовательно, столь низкие выходы и замедление скорости полимеризации МБ можно объяснить тем, что после израсходования мономера, сорбированного на катализаторе, поступление новых порций мономера к активным центрам катализатора почти не происходит. Это подтверждается данными хроматографического анализа (рис. 2, кривая 2).

Аналогичный вывод можно сделать при рассмотрении изменения скорости полимеризации во времени. Уменьшение константы скорости полимеризации после израсходования мономера, сорбированного на катализаторе, также свидетельствует о малой скорости диффузии МБ (таблица).

Замедление скорости полимеризации из-за экранирования активных центров молекулами полимера общеизвестно. В случае полимеризации МБ это обстоятельство может иметь определяющее значение, так как десорбция полимера с поверхности катализатора, по-видимому, особенно затруднена. Причина такого явления пока неясна. По-видимому, это имеет место и при полимеризации стирола на системе  $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_3$ , где в случае использования в качестве растворителя *n*-гептана, в котором полистирол нерастворим, получаются низкие выходы полимера. При замене *n*-гептана бензолом выход полистирола резко возрастает [4, 5].

В нашем случае замена растворителя также вызвала увеличение выхода ПМБ (рис. 1, кривые 2 и 3), это связано, очевидно, с большей набу-

хаемостью ПМБ в бензоле и более легкой десорбцией полимера. Содержание атактической части в случае бензола несколько больше.

Если предположить, что резкое уменьшение скорости полимеризации МБ происходит не вследствие дезактивации катализатора, то можно ожидать сохранения активности каталитической системы после практически полного прекращения полимеризации МБ. Действительно, введение в реактор пропан-пропиленовой смеси (20 : 80) после 8 час. полимеризации МБ вновь вызвало процесс полимеризации. Полимеризацию проводили в условиях, аналогичных полимеризации МБ. По окончании получили 0,90—0,96 г продукта (выход ПМБ в тех же условиях 0,40—0,43 г), который на 98% растворим в горячем (140°) декалине; по данным ИК-спектроскопии, нерастворимый остаток представлял собой ПМБ. Учитывая, что ПМБ и его сополимеры, содержащие менее 15% сомономера, нерастворимы в обычных органических растворителях, можно предположить, что после введения в реактор пропан-пропиленовой смеси мы получили полипропилен и сополимеры МБ, содержащие свыше 15% пропилена.

Осаждательное фракционирование и анализ ИК-спектров каждой фракции позволили нам установить практическое отсутствие как полипропиlena, так и ПМБ в полученном полимерном продукте.

Подробная характеристика и изучение полученных продуктов составляют, по нашему мнению, предмет отдельного исследования.

Таким образом, проведенный эксперимент подтвердил предположение о сохранении активности катализатора и показал возможность диффузии через покрывающий катализатор слой ПМБ молекул олефина, меньших, чем МБ.

### Выводы

1. Образование поли-3-метилбутена-1 (ПМБ) в присутствии гетерогенных катализаторов Циглера — Натта происходит в основном за счет сорбированного на катализаторе мономера.
2. Низкий выход ПМБ обусловлен отсутствием десорбции макромолекул с поверхности катализатора.
3. Показано, что в процессе полимеризации 3-метилбутена-1 (МБ), катализатор не теряет своей активности.
4. Найдено, что в процессе полимеризации происходит изомеризация МБ.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева  
АН СССР

Поступила в редакцию  
28 X 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Marvel, J. R. Rogers, J. Polymer Sci., 49, 335, 1961.
2. В. И. Клейнер, Диссертация, 1969.
3. D. W. Aubrey, A. Barnatt, W. Gerrard, Bl. Letters, 3, 357, 1961.
4. C. G. Overberger, P. A. Jarovitzky, J. Polymer Sci., C4, 37, 1963.
5. C. G. Overberger, K. Miyamichi, J. Polymer Sci., A1, 2021, 1963.