

УДК 541.64:547.313.5

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1  
НА КОМПЛЕКСНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ  $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$

*В. Ш. Штейнбак, В. В. Америк, Ф. И. Якобсон,  
Д. В. Иванюков, Б. А. Кренцель*

Изучению кинетических закономерностей реакции полимеризации 4-метилпентена-1 (МП) посвящено ограниченное число работ, и приведенные в них результаты не дают полного представления об основных закономерностях реакции полимеризации [1—4]. Нами исследована полимеризация МП на комплексном катализаторе  $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$ .

Экспериментальная часть

Полимеризацию МП проводили в стеклянном реакторе емкостью 100 см<sup>3</sup>, снабженном магнитной мешалкой, в растворе *n*-гептана. Перед подачей компонентов катализитической системы реактор тщательно продували сухим очищенным аргоном. Степень чистоты МП, определенная хроматографическим методом, составляла 99,98%; *n*-гептан использовали спектрально чистый,  $TiCl_3$  — марки АА; алюмотермического восстановления фирмы «Stauffer Ch. Co».  $Al(C_2H_5)_2Cl$  — промышленного производства;  $Cl : Al = 1,31$ .

Характеристическую вязкость полимеров определяли в декалине при 135°. Среднечисленный молекулярный вес полимера рассчитывали по формуле  $[\eta] = 1,94 \cdot 10^{-4} M_n^{0,81}$  [5].

Обсуждение результатов

Полимеризация МП на катализитической системе  $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$  характеризуется наличием индукционного периода (рис. 1). Величина периода индукции реакции уменьшается с ростом температуры полимеризации и составляет 13 мин. при 30° и 3 мин. — при 45°; при 60° периода индукции вообще не наблюдается. Полученные экспериментальные данные позволили оценить величину константы скорости реакции инициирования  $k_i$ . С учетом реакции инициирования изменение выхода полимера во времени описывается следующим уравнением [6]:

$$Q_t = k_p c^* [M\bar{P}] (t - 1/k_i[M\bar{P}]) (1 - e^{-k_i[M\bar{P}]t}), \quad (1)$$

где  $Q_t$  — выход полимера, г/моль  $TiCl_3$  к моменту времени  $t$ , сек.,  $k_p$  — константа скорости роста полимерных цепей, л/моль·сек;  $[M\bar{P}]$  — концентрация МП, г/л;  $c^*$  — концентрация активных центров полимеризации.

Так как множитель  $(1 - e^{-k_i[M\bar{P}]t})$  в уравнении (1) во времени стремится к единице, то им можно пренебречь. Тогда величина  $1/k_i[M\bar{P}]$  представляет собой отрезок, отсекаемый на оси абсцисс при экстраполяции прямолинейного участка кинетической кривой выход полимера —  $t$  (рис. 1, кривая 1). Определенная таким способом  $k_i = 1,07 \cdot 10^{-4}$  л/моль·сек при 30° и  $4,6 \cdot 10^{-4}$  л/моль·сек при 45°. Рассчитанная этим же способом величина  $k_i$  при полимеризации пропилена при 30° составила  $3,33 \cdot 10^{-4}$  л/моль·сек [7]. Такая разница в величинах  $k_i$  при полимеризации пропилена и МП, по-видимому, обусловлена меньшей реакционной способностью последнего.

Скорость реакции полимеризации МП пропорционально возрастает с увеличением концентрации  $TiCl_3$  (рис. 2). Таким образом, реакция полимеризации МП характеризуется закономерностями, обычными для реакции полимеризации на катализаторах Циглера — Натта. Число активных центров реакции прямо пропорционально концентрации галоидного металла. Зависимость скорости реакции полимеризации МП от концентрации мономера приведена на рис. 2 (кривая 2). Скорость реакции имеет первый порядок по мономеру.

Зависимости выхода поли-МП и величины молекулярного веса (характеристической вязкости) полимера от соотношений компонентов катализитической системы приведены на рис. 3. При  $Al : Ti > 10$  наблюдается некоторое снижение выхода полимера. Это явление характерно и для других

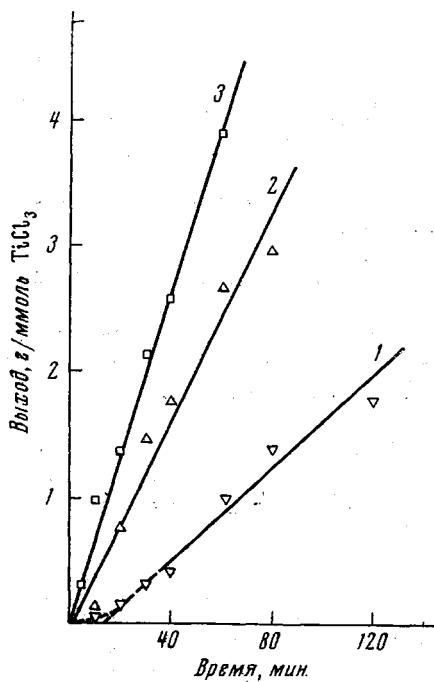


Рис. 1

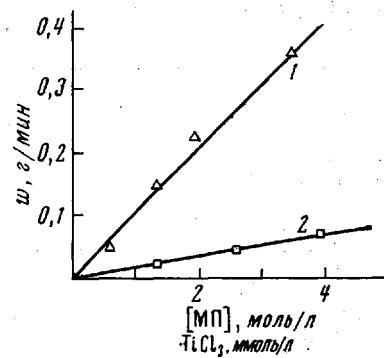


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации МП при 30 (1); 45 (2) и 60 (3);  $[TiCl_3] = 13,6$  ммоль/л,  $[MIP] = 1,2$  моль/л,  $Al : Ti = 5 : 1$

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации МП от концентрации мономера (1) и треххлористого титана (2):

1 —  $[TiCl_3] = 0,16$  ммоль/л; 70°; 60 мин.; 2 —  $[MIP] = 1,2$  моль/л; 30°; 80 мин.

циглеровских систем. Наиболее вероятной причиной этого принято считать глубокое алкилирование  $TiCl_3$  и частичное восстановление его до малоактивных форм, содержащих двухвалентный титан. С увеличением соотношения  $Al : Ti$  вплоть до  $Al : Ti = 10$  не наблюдается уменьшения характеристической вязкости (рис. 3, кривая 2). Следовательно, протекание реакций передачи цепи на металлокомплекс при соотношениях  $Al : Ti < 10$  маловероятно. Во всем диапазоне исследованных температур (рис. 4) наблюдается рост характеристической вязкости во времени. Это позволяет предположить, что при полимеризации МП образуются «живые» макроцепи поли-МП. Время «жизни» макроцепей уменьшается с увеличением температуры и составляет при 30° более 2 час., при 45° — около 1,5 час. и при 60° — менее 1 часа. Изменение концентраций  $TiCl_3$  не оказывается на продолжительности «жизни» макроцепей (рис. 5, кривая 1'). Подобная зависимость отмечена для случая полимеризации пропилена на используемой катализитической системе [7]. Одним из доказательств образования «живых» макроцепей поли-МП может служить полученная экспериментальная зависимость среднечисленного молекулярного веса от выхода полимера (рис. 5). Величина среднечисленного молекулярного веса в пре-

делах времени «жизни» макроцепей при температурах полимеризации 30, 45 и 60° линейно возрастает с увеличением выхода полимера. Таким образом, для полимеризации МП справедлива зависимость [7]

$$Q_t = \bar{M}_n \cdot c^*$$

По тангенсу угла наклона прямых 1—3 (рис. 5) можно определить концентрации активных центров (АЦ) для полимеризации МП. При 30,

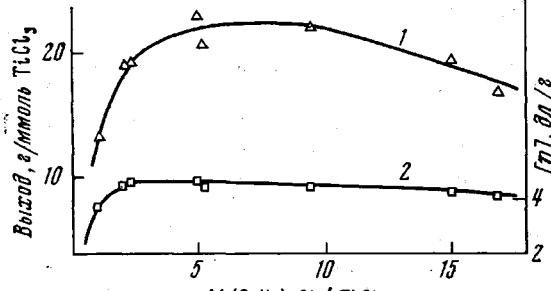


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость выхода (1) и  $[\eta]$  (2) от мольного отношения  $\text{Al} : \text{Ti}$ ;  $[\text{TiCl}_3] = 13,6 \text{ моль/л}$ ;  $[\text{МП}] = 1,2 \text{ моль/л}$ ;  $45^\circ$ ; время реакции 60 мин.

Рис. 4. Зависимость  $[\eta]$  поли-МП от времени полимеризации при 30 (1, 1'), 45 (2) и 60° (3);  $[\text{TiCl}_3] = 13,6 \text{ моль/л}$  ( $1' - 39 \text{ моль/л}$ );  $[\text{МП}] = 1,2 \text{ моль/л}$

Рис. 5. Зависимость среднечисленного молекулярного веса поли-МП от выхода полимера при 30 (1), 45 (2), 60° (3);  $[\text{TiCl}_3] = 13,6 \text{ моль/л}$ ;  $[\text{МП}] = 1,2 \text{ моль/л}$

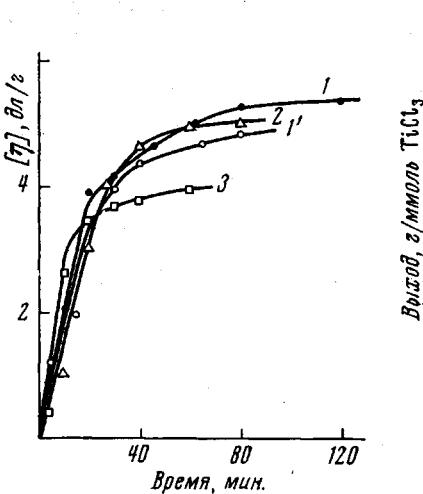


Рис. 4.

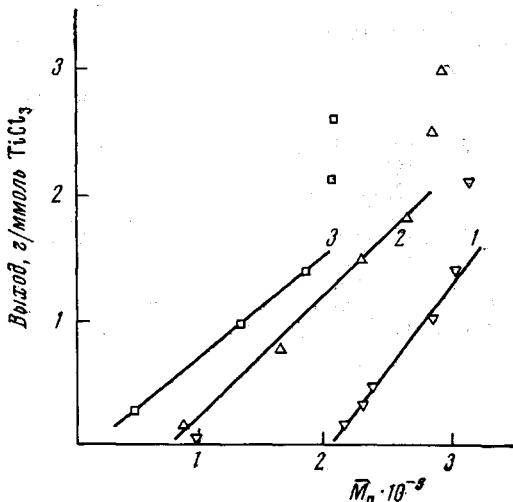


Рис. 5

45 и 60° эти величины составляют  $1,3 \cdot 10^{-2}$ ;  $0,9 \cdot 10^{-2}$  и  $0,8 \cdot 10^{-2}$  моль АЦ/моль  $\text{TiCl}_3$  соответственно.

Следовательно, в пределах точности эксперимента можно утверждать, что концентрация активных центров практически не зависит от темпера-

#### Значения концентрации активных центров, констант скоростей роста и энергии активации при полимеризации МП

T, °C	$c \cdot 10^2$ , моль АЦ/моль $\text{TiCl}_3$	$k_{\text{эф}} \cdot 10^3$	$k_p$	$E_{\text{эф}}$	$E_p$
		л/моль·сек		ккал/моль	
30	1,3	3,1	0,24	9,5	12,6
45	0,9	6,8	0,75		
60	0,8	11,3	1,40		

\* Значения элементарных констант роста были определены из соотношения  $k_{\text{эф}} = k_p \cdot c^*$ , где  $k_p$  — элементарная константа роста,  $k_{\text{эф}}$  — эффективная константа скорости.

туры. В то же время скорость полимеризации (рис. 1) с увеличением температуры возрастает, и эта зависимость подчиняется закону Аррениуса. Эффективная энергия активации реакции равна 9,5 ккал/моль. Энергия активации реакции роста цепи имеет несколько большее значение и составляет 12,6 ккал/моль.

Значения констант скоростей, концентраций активных центров, величин энергии активации приведены в таблице.

### Выводы

1. Изучены кинетические закономерности реакции полимеризации 4-метилпентена-1 (МП) на комплексном катализаторе  $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$ .

2. Установлено, что скорость реакции полимеризации имеет первый порядок по мономеру и треххлористому титану. Зависимость скорости полимеризации от соотношения  $Al : Ti$  носит более сложный характер.

3. Показано, что в процессе координационно-ионной полимеризации МП образуются «живые» макроцепи. Определено время жизни макроцепей.

4. Оценены величины концентрации активных центров полимеризации МП, элементарных констант скоростей роста при 30, 45 и 60°. Определены значения энергии активации реакции полимеризации.

Московский  
нефтеперерабатывающий завод

Поступила в редакцию  
22 X 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. Ehrig, I. I. Godfrey, G. S. Krishnamurtty, *Polymer Preprints*, **5**, 1148, 1964.
2. M. Litt, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2219, 1963.
3. M. Inoue, *J. Polymer Sci.*, **B1**, 217, 1963.
4. I. D. Mackenzie, P. I. T. Tait, Сб. Кинетика и механизм полимеризации, Будапешт, 1969.
5. A. S. Hoffman, P. A. Frier, P. C. Condit, *J. Polymer Sci.*, **C4**, 109, 1963.
6. Л. А. Новокшонова, Диссертация, 1967.
7. Ф. И. Якобсон, Диссертация, 1971.