

## ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА

*Берлин Ал. А.Л., Минскер Е.С., Санголов Ю. А.,  
Новиков Д.Д., Шозняк Т.И., Прочухан Ю. А.,  
Кириллов А.П., Свинухов А.Г.*

Катионная полимеризация изобутилена, являющаяся основным способом получения большой гаммы технически ценных продуктов, относится к быстрым процессам. Высокие скорости (константы скорости порядка

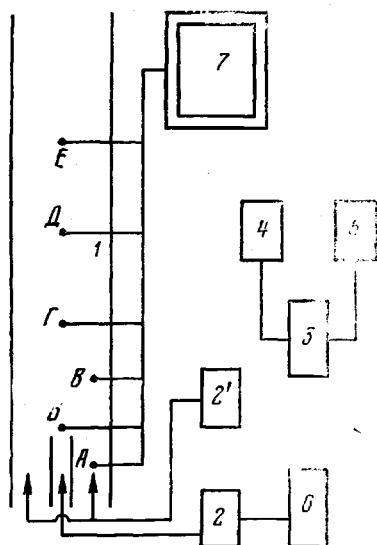


Рис. 1

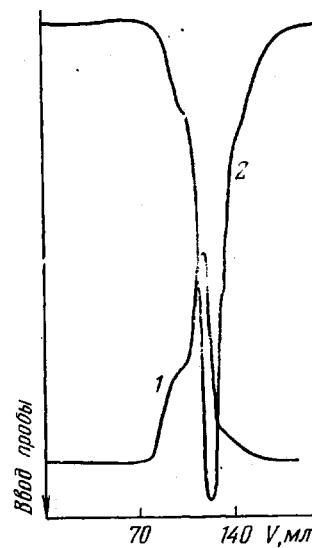


Рис. 2

Рис. 1. Схема полимеризационной установки:

1 — реактор, 2, 2' — насосы, 3 — емкость смешения мономера и растворителя, 4, 5, 6 — емкости мономера, растворителя и катализатора, 7 — регистрирующее устройство ЭПР — 09РДМЗ;  
A—E — точки отбора проб

Рис. 2. Гель- (1) и АДС-хроматограммы (2) ПИБ,  $M=860$ 

$10^8$  л/моль·сек и выше) и экзотермический характер реакции ( $\Delta H \sim -72$  кдж·моль $^{-1}$ ) определяют сложность терmostатирования и управления процессом. Например, в промышленных аппаратах полимеризации изобу-

Зависимость ММ продукта и конверсии мономера от длины реакционной зоны и концентрации мономера

Опыт, №	Точки отбора проб	Концентрация мономера, вес. %	Скорость введения реагентов, см/сек	$\Delta T^*$	t, м	Конверсия, %	ММ полимера	
							ИТЭК	АДС
1	A	12	1,0	35	0,02	56,2	960	950
2	B	12	1,0	36	0,10	72,0	940	935
3	B	12	1,0	37	0,30	86,3	700	690
4	G	12	1,0	40	0,48	98,4	510	500
5	A	12	1,5	32	0,02	48,9	1250	1210
6	B	12	1,5	35	0,10	70,4	1000	980
7	B	12	1,5	37	0,30	82,6	840	840
8	G	12	1,5	40	0,48	98,6	560	550
9	B	5	1,0	24	0,30	81,0	1500	1480
10	B	10	1,0	30	0,30	71,2	1210	1150
11	B	15	1,0	37	0,30	70,3	950	930
12	B	20	1,0	44	0,30	69,2	820	820

\* Начальная температура 0°.

тилена высокие линейные скорости движения реакционной массы (до 10 м/сек), большое значение обмена и эффективное время пребывания сырья в зоне реакции ( $1,2-1,8 \cdot 10^3$  сек.) должны обеспечивать режим идеального смешения, а интенсивное наружное и внутреннее охлаждение — изотермические условия процесса. В действительности, реакция сопровождается непрерывным изменением температур в десятки градусов и в большинстве случаев приводит к постоянному изменению во времени средних ММ полимерного продукта.

В связи с этим в настоящей работе предпринята попытка экспериментально выявить кинетические особенности полимеризации изобутилена, для чего использован анализ изменения значений ММ и ММР полимера от условий проведения реакции. За основу рассмотрения взята лабораторная модель получения ПИБ с  $M=1000$ .

Опыты проводили на установке (рис. 1), позволяющей регулировать линейные скорости введения реагентов, температуру процесса и вести контроль за ее изменением в заданных точках реакционного объема. По ходу процесса при установившемся псевдостационарном режиме из нескольких зон отбирали пробы полимеризата, для которых после

разложения, отмычки катализатора и сушки полимерного продукта (при  $100^\circ$ , 20 тор) определяли значения ММ и ММР ПИБ. Растворы изобутилена ( $12$  вес.%) и катализатора  $C_2H_5AlCl_2$  ( $1,4 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>) в гептане вводили с одинаковой постоянной скоростью (от  $1 \cdot 10^{-2}$  м·сек<sup>-1</sup> и выше). ММР измеряли на гель-хроматографе, снабженном двумя детекторами: рефрактометром и специфическим детектором на двойные связи (АДС), разработанным в ИХФ АН СССР [1]. Для полученных продуктов с концевыми двойными связями АДС-хроматограммы отличаются от гель-хроматограмм (типичные кривые представлены на рис. 2), ибо доля ненасыщенности в низкомолекулярной области больше, чем в высокомолекулярной. Так как практически каждая молекула ПИБ содержит одну концевую связь [2], применение специфиче-

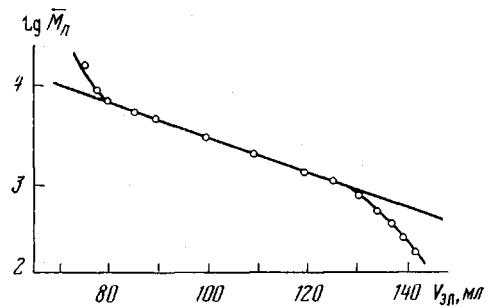


Рис. 3. Зависимость  $\lg \bar{M}_n$  от количества элюента

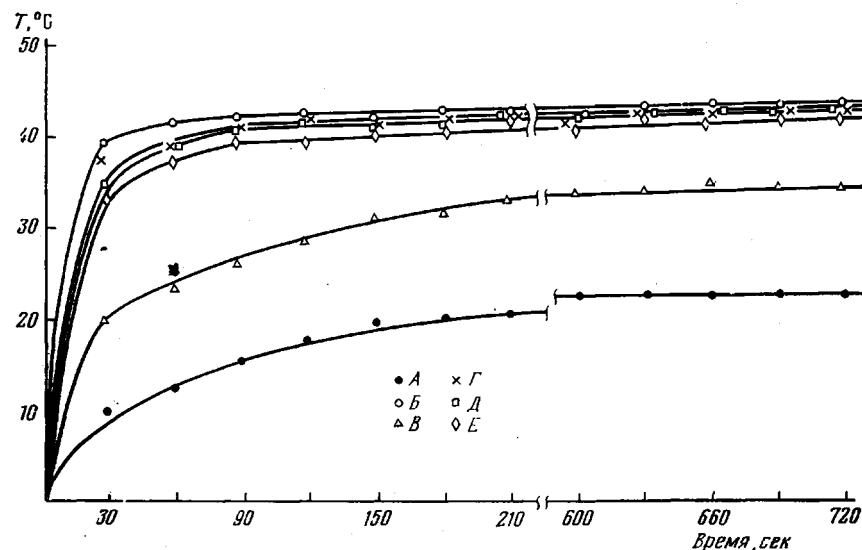


Рис. 4. Зависимость изменения температуры в различных точках реакционной зоны от времени; A—E — точки отбора проб, см. рис. 1

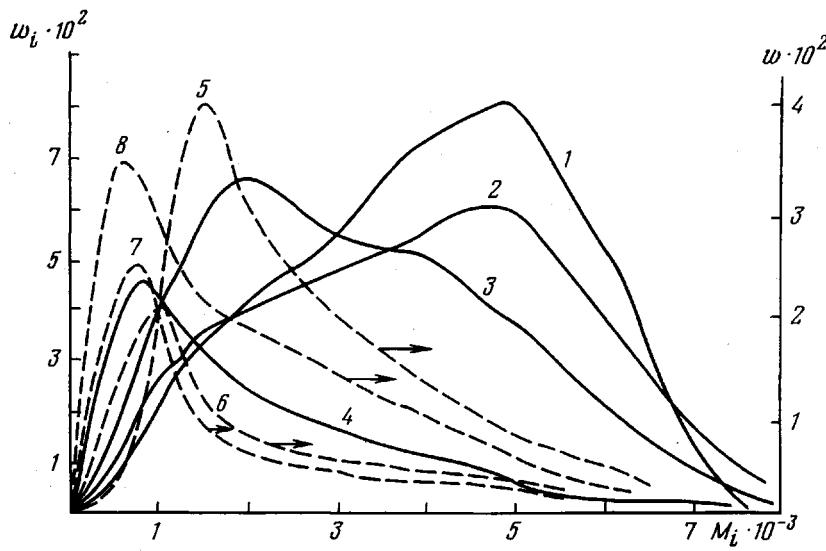


Рис. 5. Зависимость ММР ПИБ от длины реакционной зоны (1–4 соответствуют опытам 5–8, таблица) и концентрации мономера (5–8 – опыты 9–12)

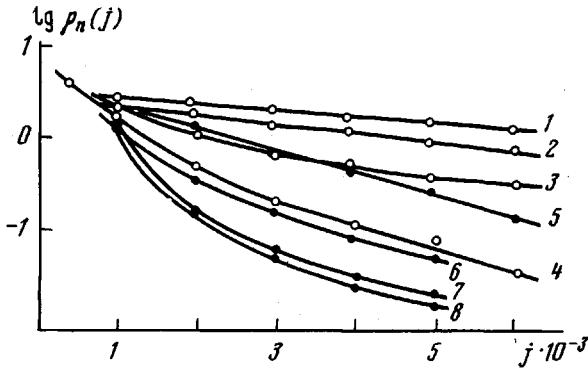


Рис. 6. Полулогарифмические анаморфозы функций ММР ПИБ от длины реакционной зоны и концентрации мономера. Пояснения см. рис. 5

ского детектора позволяет для олигомеров ПИБ получить калибровку путем несложной совместной обработки двух хроматограмм (рис. 3). Условия анализа образцов: элюент –  $n$ -пентан, скорость элюирования  $2,3 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{сек}$ , колонки ( $d=8 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ,  $l=1,20 \text{ м}$ ), с сорбентом стирогелем  $2 \cdot 10^2$ ,  $5 \cdot 10^2$ ,  $1 \cdot 10^3 \text{ А}$ , температура  $20^\circ$ , скорость подачи озон-кислородной смеси  $0,74 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{сек}^{-1}$ , температура в ячейке для озонирования  $0^\circ$ .

Средние значения ММ определяли с помощью АДС и совместной обработки результатов АДС- и гель-хроматограмм. Для сравнения использовали методы иодометрии и ИТЭК. Расчеты ММ по методу АДС проводили по формулам

$$\text{ММ} = 1/D,$$

$$D = \frac{c_{\text{ст}} V_{\text{пр}}^{\text{ст}} S_{\text{обр}} V_{\text{р}}}{S_{\text{ст}} V_{\text{пр}}^{\text{обр}} q_{\text{обр}}} \quad (1)$$

где

Здесь  $D$  – степень непредельности (моль С=С на г ПИБ),  $c_{\text{ст}}$  – концентрация стилябена ( $\text{моль}/\text{см}^3$ ),  $V_{\text{пр}}^{\text{ст}}$ ,  $V_{\text{пр}}^{\text{обр}}$  и  $V_{\text{р}}$  – объемы проб стилябена, образца и растворителя,  $S_{\text{обр}}$  и  $S_{\text{ст}}$  – площади пиков образца и стилябена,  $q_{\text{обр}}$  – навеска пробы (г).

В работе изучены зависимость ММ(ММР) и конверсии мономера от его концентрации, скорости подачи мономера и длины реакционной зоны.

Изменение температуры в различных точках реакционной зоны (рис. 4) свидетельствует о протекании процесса с самой высокой скоростью в точке ввода катализатора (точка *B*, рис. 1). Самая низкая скорость реакции наблюдается вблизи стенок реактора (точка *B*). Из данных, суммированных в таблице, видно, что реакция в основном (на 50–70%) проходит в зоне ввода реагентов за 1–2 сек. (точка *B*).

Температура реакционной массы оказывается переменной и зависящей от концентрации реагентов, в частности изобутилена (таблица, опыты 9–12). Одновременно отмечается снижение ММ полимера и уменьшение конверсии мономера при увеличении его концентрации в исходной смеси. Наблюдаемые экспериментальные факты обусловлены ростом количества выделяющегося в процессе полимеризации тепла, естественным ухудшением теплообмена и возрастанием роли реакции обрыва материальной цепи путем передачи на мономер. При удалении зоны реакции от точки ввода катализатора (увеличение конверсии до ~100%) скорость полимеризации изменяется за счет появления иного, чем в точке *B*, градиента температур и концентраций мономера, что обуславливает зависимость значений ММ (таблица) и MMP (рис. 5) от длины реактора. Кривые дифференциального MMP имеют различный вид и при изменении концентрации изобутилена.

Функции MMP в координатах  $\lg \rho_n(j)$  от *j* [3] для обоих случаев представлены на рис. 6. Отчетливо видно уширение MMP за счет появления в продукте значительных количеств низкомолекулярной фракции как с удалением от точки ввода катализатора, так и с увеличением концентрации мономера в реакционной смеси. Следовательно, возникновение градиента температур и полей различных скоростей в зоне реакции полимеризации определяет повышение неоднородности полимерного продукта по ММ. Другими словами, в топохимическом аспекте реакция полимеризации изобутилена относится к существенно быстрым реакциям и представляет собой «факел», аналогичный реакции горения, с различными зонами температур, концентраций реагентов, скоростей процесса и т. д. Вышеизложенное следует иметь в виду при кинетическом анализе подобных процессов.

Башкирский государственный  
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию  
31 X 1978

Институт химии Башкирского филиала АН СССР  
Институт химической физики АН СССР

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Позняк, Д. М. Лисицын, Д. Д. Новиков, Ф. С. Дьячковский, Высокомолек. соед., A19, 1168, 1977.
2. Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, «Мир», 1966, стр. 129.
3. Ал. Ал. Берлин, С. А. Вольфсон, Кинетический метод в синтезе полимеров, «Химия», 1973.