

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОЛЕФИНОВ
НА КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**VI. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ
 $TiCl_3$ И $Be(C_2H_5)_2$**

***A. П. Фирсов, Н. Д. Сандомирская, В. И. Цветкова,
Н. М. Чирков***

В предыдущей работе [1] была изучена температурная зависимость скорости полимеризации пропилена, а также влияние температуры на молекулярный вес, стереоизомерный состав и кристалличность полипропилена, образующегося в присутствии $TiCl_3$ и $Be(C_2H_5)_2$.

Данное сообщение является продолжением указанной работы и посвящено дальнейшему изучению кинетики полимеризации пропилена в системе $TiCl_3$ и $Be(C_2H_5)_2$. Методика работы была описана ранее [1, 2].

Результаты опытов и их обсуждение

Ниже представлена зависимость скорости полимеризации от молярного соотношения компонентов катализатора при 30° и при одной и той же концентрации пропилена $c_{C_3H_6} = 0,302$ моль/л

$Be(C_2H_5)_2 : TiCl_3$...	1,03	3,7	6,5
$k_{\text{эфф}} \cdot 10^8 \text{ л/мин} \cdot \text{г}$...	1,01	1,07	1,35

Расчет эффективных констант скорости $k_{\text{эфф}}$ производили по формуле:

$$k_{\text{эфф}} = \frac{w}{c_{C_3H_6} \cdot g_{TiCl_3}} \text{ л/мин} \cdot \text{г} \quad (1)$$

где w — скорость полимеризации моль/мин; $c_{C_3H_6}$ — концентрация пропилена в n -гептане при температуре опыта, моль/л; g_{TiCl_3} — навеска $TiCl_3$, г.

Из приведенных данных следует, что скорость полимеризации практически не зависит от соотношения компонентов катализатора и от концентрации $Be(C_2H_5)_2$. Отметим, что как эти данные, так и приводимые ниже величины эффективных констант скоростей относятся к стационарной области полимеризации, т. е. к периоду, когда скорость после начального возрастания достигает определенного значения, не меняющегося со временем при поддержании постоянной концентрации пропилена в реакционной зоне.

С целью исследования процесса обрыва растущих полимерных цепей определялась зависимость коэффициента полимеризации (v) от различных условий полимеризации. Определение средних коэффициентов полимеризации производили по данным вискозиметрических измерений. Молекулярные веса рассчитывали по формуле [4]:

$$[\eta] = 2,5 \cdot 10^{-5} \overline{M}^{1,00} \quad (2)$$

и средний коэффициент полимеризации (v) по формуле:

$$v = \frac{\bar{M}}{42} = 9,5 \cdot 10^2 [\eta] \quad (3)$$

Далее приведены цифровые данные о зависимости $[\eta]$ и v от температуры при одной и той же концентрации пропилена в жидкой фазе ($c_{C_3H_6} = 0,160$ моль/л, соотношение $Be(C_2H_5)_2 : TiCl_3 \approx 3$; $TiCl_3 = 0,2$ г; растворитель *n*-гептан 100 мл):

Температура °С	30	60	70
$[\eta], \text{дл/с}$	4,70	3,15	1,90
v	4460	2990	1800

Из приведенных данных следует, что в диапазоне от 30 до 70° v уменьшается в 2,5 раза.

В таблице приведена зависимость $[\eta]$ и v от концентрации пропилена ($c_{C_3H_6}$) при различных температурах. (Соотношение $Be(C_2H_5)_2 : TiCl_3 = \approx 3$; $TiCl_3$ около 0,2 г, 100 мл *n*-гептана.)

Зависимость $[\eta]$ и v от концентрации пропилена при различных температурах

$c_{C_3H_6}, \text{моль/л}$	$[\eta], \text{дл/с}$	v	$c_{C_3H_6}, \text{моль/л}$	$[\eta], \text{дл/с}$	v
При 30°					
0,160	4,70	4460	0,054	1,54	1460
0,302	6,80	6460	0,108	2,40	2280
0,493	11,75	11100	0,177	3,15	2990
При 50°					
0,109	3,35	3180	0,0365	0,686	651
0,194	4,20	4000	0,0558	1,09	1035
0,289	4,92	—	0,103	1,80	1710
			—	1,70	1620
			0,158	1,90	1800
При 60°					
При 70°					

На рис. 1 дана зависимость $1/v$ от $1/c_{C_3H_6}$, откуда видно, что $1/v$ линейно зависит от $1/c_{C_3H_6}$.

Данные, приведенные ниже, отражают зависимость $[\eta]$ и v от концентрации $Be(C_2H_5)_2$ в *n*-гептане при 30° и при постоянной концентрации пропилена (концентрация пропилена 0,302 моль/л, $TiCl_3 \sim 0,2$ г):

$c_{Be(C_2H_5)_2} \cdot 10^2, \text{моль/л}$.	1,33	3,46	17,3
$[\eta], \text{дл/с}$	7,9	6,8	7,00
v	7500	6460	6650

Как видно, коэффициент полимеризации (v) уменьшается с повышением концентрации $Be(C_2H_5)_2$.

Таким образом, согласно полученным экспериментальным данным коэффициент полимеризации образующегося полипропилена зависит от таких факторов, как концентрация пропилена и концентрация $Be(C_2H_5)_2$. Это указывает на то, что прекращение роста цепей происходит в результате нескольких реакций обрыва. Поэтому скорость обрыва в общем случае следует выразить следующим образом:

$$w_{\text{обр}} = \sum k_j \text{обр} c_p^* c_{\text{ин}}^\alpha \quad (4)$$

где c_p^* — концентрация активных центров, участвующих в актах роста полимерной цепи, $c_{\text{ин}}$ — концентрация агента обрыва.

Скорость роста, как известно, равна:

$$w_p = k_p c_p^* c_{C_2H_5} \quad (5)$$

а

$$v = w_p / w_{\text{обр}} \quad (6)$$

Формулу (4) можно записать в ином виде, выделив отдельно скорость обрыва на мономере:

$$w_{\text{обр}} = k_{\text{обр}}^M c_p^* c_{C_2H_5} + \sum_j k_j \text{обр} c_p^* c_{j \text{ ин}}^\alpha \quad (7)$$

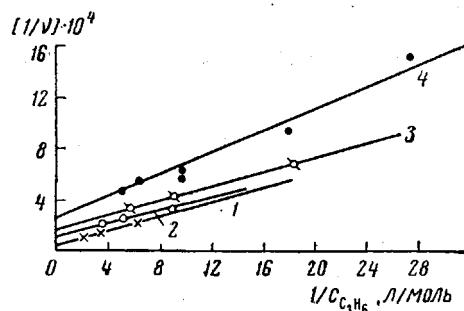


Рис. 1. Зависимость средней степени полимеризации от концентрации пропилена при различных температурах в координатах $(1/v) - (1/c_{C_2H_5})$

1 — 30°; 2 — 50°; 3 — 60°; 4 — 70°

полямерных цепей мономером, а также эффективную энергию активации члена $\Sigma k_j \text{обр} c_{j \text{ ин}}^\alpha$.

Зависимость отношений констант $k_{\text{обр}}^M / k_p$ и $\Sigma k_j \text{обр} c_{j \text{ ин}}^\alpha / k_p$ от температуры такова:

Температура, °С	30	50	60	70
$k_{\text{обр}}^M / k_p$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$2,60 \cdot 10^{-4}$
$\sum_j k_j \text{обр} c_{j \text{ ин}}^\alpha / k_p$	$3,25 \cdot 10^{-6}$	$2,63 \cdot 10^{-6}$	$2,74 \cdot 10^{-6}$	$4,28 \cdot 10^{-6}$

На рис. 2 приведена температурная зависимость указанных выше отношений констант. Для $k_{\text{обр}}^M / k_p \Delta E = E_{\text{обр}}^M - E_p = 10,2 \text{ ккал/моль}$. Положим, согласно работе [1] $E_p = 16,2 \text{ ккал/моль}$, тогда $E_{\text{обр}}^M = 10,2 + 16,2 = 26,4 \text{ ккал/моль}$.

Таким образом, энергия активации реакции обрыва цепи мономером оказалась равной 26,4 ккал/моль. Для

$$\frac{\sum_j k_j \text{обр} c_{j \text{ ин}}^\alpha}{k_p} \Delta E = E_{\text{обр}}^{\text{эфф}} - E_p \approx 0$$

где $E_{\text{обр}}^{\text{эфф}}$ — эффективная энергия активации члена $\sum_j k_j \text{обр} c_{j \text{ ин}}^\alpha$. Отсюда $E_{\text{обр}}^{\text{эфф}} = 16 \text{ ккал/моль}$.

Выше отмечалась зависимость коэффициента полимеризации v от концентрации $B_e(C_2H_5)_2$ и, следовательно, его также можно считать агентом обрыва растущих полимерных цепей. Однако реакции обрыва не исчерпываются только обрывами на мономере и на $B_e(C_2H_5)_2$. В этом легко убедиться при рассмотрении рис. 3, на котором величина

$(1/v - k_{\text{обр}}^M/k_p) \cdot 10^{-4}$ отложена против $\sqrt{c_{\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2}}$. Очевидно, если бы агентами обрыва были только $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и пропилен, то прямая должна была бы проходить через нуль.

Поскольку обрыв на $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ составляет существенную часть члена $\sum_j k_j \text{обр} c_j^\alpha \text{ин}$, то, очевидно, он происходит с энергией активации, равной 16 ккал/моль. Из данных, приведенных выше, и рис. 3 можно вычислить отношение $k_{\text{обр}}^{\text{Be}}/k_p$ при 30° , где $k_{\text{обр}}^{\text{Be}}$ — константа обрыва на $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Оно равно $3,45 \cdot 10^{-4}$. Отношение $k_{\text{обр}}^M/k_p = 0,34 \cdot 10^{-4}$ при 30° , $k_{\text{обр}}^{\text{Be}}/k_{\text{обр}}^M = 10$.

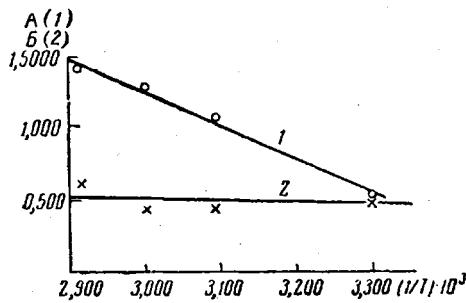


Рис. 2

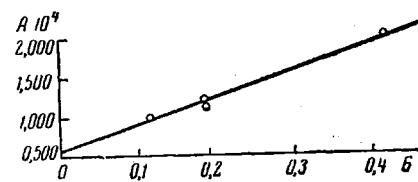


Рис. 3

Рис. 2. Температурная зависимость отношений констант $k_{\text{обр}}^M/k_p$ и $\sum k_j \text{обр} c_j^\alpha \text{ин}/k_p$ при полимеризации пропилена в присутствии TiCl_3 и $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
 $1 - (\lg k_{\text{обр}}^M / k_p) + 5$ (A); $2 - (\lg \sum k_{\text{обр}} c_j^\alpha \text{ин} / k_p) + 5$ (B)

Рис. 3. Зависимость величины $(1/v) - (k_{\text{обр}}^M / k_p)$ (A) от $\sqrt{c_{\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2}}$ (B) (моль/л) при полимеризации пропилена в каталитической системе $\text{TiCl}_3-\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ при 30°

При более высоких температурах полимеризации указанное отношение будет уменьшаться вследствие большей величины энергии активации обрыва на мономере.

Необходимо заметить, что при определении эффективной энергии активации члена $\sum k_j \text{обр} c_j^\alpha \text{ин}$ в предыдущей работе [1] обрывом на мономере пренебрегали. Данные настоящей работы, с одной стороны, подтвердили правильность определения указанной величины в тех условиях; с другой стороны, они позволили также определить энергию активации обрыва на мономере и на $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Согласно полученным результатам реакция обрыва цепи (или переноса цепи) мономером в случае использования в качестве сокатализатора $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ имеет энергию активации на 12 ккал/моль больше, чем в случае $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Для $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ энергия активации реакции обрыва цепи мономером полагается равной 14 ккал/моль [3].

Для реакций обрыва, в которых агентами обрыва являются $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, различие в энергиях активации менее существенно и составляет около 3 ккал/моль (у $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ больше).

Выводы

- Изучалось влияние соотношения компонентов катализатора TiCl_3 и $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ на скорость полимеризации. Установлено, что соотношение компонентов катализатора $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 : \text{TiCl}_3$ (в пределах от 1 до 6,5) практически не влияет на скорость.
- Изучалась зависимость характеристической вязкости от концентрации пропилена при различных температурах и от концентрации

$\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ при 30° . Установлено, что пропилен и $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ являются агентами обрыва растущих полимерных цепей.

3. Энергия активации обрыва на мономере больше энергии активации роста цепи на 10 ккал/моль. Энергия активации обрыва на $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ близка к энергии активации роста цепи.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
3 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Фирсов, Н. Д. Сандомирская, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1352, 1961.
2. А. П. Фирсов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1161, 1961.
3. G. Natta, J. Pasquon, E. Giachetti, Makromolek. Chem., 24, 258, 1957.
4. G. Ciampi, Chimica e Industria, 38, 4, 298, 1956.

KINETICS AND MECHANISM OF α -OLEFIN POLYMERIZATION ON COMPLEX CATALYSTS

A. P. Firsov, N. D. Sandomirskaya, V. I. Tsvetkova,
N. M. Chirkov

Summary

Some termination reactions of growing polymer chains in the polymerization of propylene catalyzed by the system α - TiCl_3 — $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ have been investigated. It has been shown that the termination agents are the monomer and $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. The activation energies of these termination reactions have been determined.