

УДК 541.64+66.095.264+678.742

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ
 $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ II. ИЗУЧЕНИЕ ФАКТОРОВ, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИХ ВЕЛИЧИНУ
МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИПРОПИЛЕНА*А. П. Фирсов, А. Д. Тер-Газарян, Н. М. Чирков*

Целью настоящей работы является выяснение влияния условий проведения процесса полимеризации (концентрации пропилена, концентрации $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (ДЭЦ) и температуры) на величину молекулярного веса образующего полимерного продукта.

В экспериментальной части работы были использованы методы, описанные в [1].

Результаты опытов и их обсуждение

В табл. 1 представлены данные о зависимости характеристической вязкости и среднего коэффициента полимеризации полипропилена от кон-

Таблица 1

Зависимость $[\eta]$ и v от концентрации пропилена при 50, 60 и 70°
($\alpha\text{-TiCl}_3 = 0,14$ г; объем н-гептана 10 мл; сДЭЦ при 50° 0,657 моль/л, при 60° 0,447 моль/л,
при 70° 0,503 моль/л)

$c\text{C}_3\text{H}_6$, моль/л	$[\eta]$, дл/г	v^*	$c\text{C}_3\text{H}_6$, моль/л	$[\eta]$, дл/г	v^*	$c\text{C}_3\text{H}_6$, моль/л	$[\eta]$, дл/г	v^*
При 50°			При 60°			При 70°		
1,76	0,12	114	1,38	0,11	105	1,20	0,107	102
2,94	0,20	190	2,06	0,156	148	2,05	0,168	160
3,08	0,183	174	3,34	0,268	255	2,64	0,225	214
3,97	0,24	228	—	—	—	2,88	0,240	274

* Значения среднего коэффициента полимеризации, приводимые в статье, вычисляли по формуле Чампа [4]: $v=9,5 \cdot 10^2 \eta$.

центрации пропилена при 50, 60 и 70°. Обращает на себя внимание то, что при всех изученных условиях численные значения характеристической вязкости $[\eta]$ и среднего коэффициента полимеризации (v) для полипропилена, образовавшегося в системе $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, оказались значительно ниже, чем для полипропилена, полученного в системе $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{AlR}_3$ [2] и $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [3].

Из приведенной таблицы видно, что при всех изученных температурах с увеличением концентрации пропилена численные значения $[\eta]$ и среднего коэффициента полимеризации полипропилена возрастают.

На рис. 1 по данным табл. 1 графически представлена зависимость $1/v$ от $1/c_{C_3H_6}$, при различных температурах опыта. Видно, что в изученных условиях $1/v$ линейно зависит от $1/c_{C_3H_6}$.

Экспериментальные данные о зависимости $[\eta]$ полипропилена от концентрации ДЭЦ при 50 и 70° приведены в табл. 2. В этой таблице также приведены рассчитанные значения среднего коэффициента полимеризации v .

На рис. 2 данные табл. 2 представлены в координатах: $1/v$ — $c_{\text{дэц}}$.

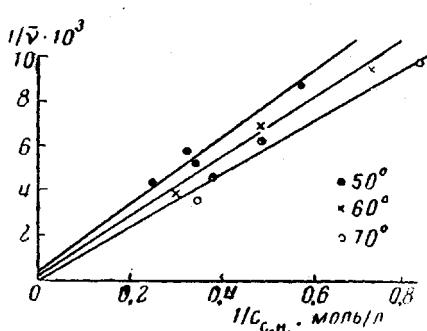


Рис. 1

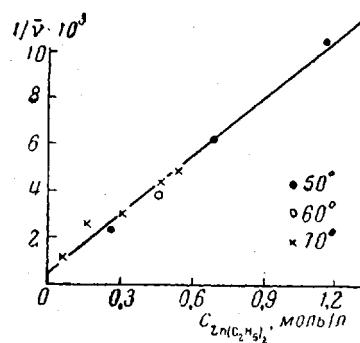


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $1/v$ от $1/c_{C_3H_6}$ при различных температурах опыта при полимеризации пропилена в системе $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Рис. 2. Зависимость $1/v$ от $c_{Zn(\text{C}_2\text{H}_5)_2}$ при различных температурах при полимеризации пропилена в присутствии $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Из табл. 2 следует, что с увеличением концентрации ДЭЦ численные значения $[\eta]$ и среднего коэффициента полимеризации полипропилена существенно уменьшаются. Обратная величина коэффициента полимеризации линейно зависит от концентрации ДЭЦ и практически не меняется

Таблица 2

Зависимость $[\eta]$ и v от концентрации ДЭЦ при постоянном давлении пропилена при 50° и 70°

($\alpha\text{-TiCl}_3 = 0,15 \text{ г}; \text{объем н-гептана } 10 \text{ мл}; c_{C_3H_6}: \text{при } 50^\circ 3,46 \text{ моль/л, при } 70^\circ 2,90 \text{ моль/л}$)

$c_{\text{дэц}}, \text{ моль/л}$	$[\eta], \text{ дл/г}$	v	$c_{\text{дэц}}, \text{ моль/л}$	$[\eta], \text{ дл/г}$	v
При 50°					
0,256	0,435	414	0,0518	0,90	855
0,678	0,168	160	0,153	0,405	384
1,15	0,10	95	0,304	0,345	328
			0,472	0,240	228
			0,524	0,22	209
При 70°					

с ростом температуры (см. рис. 2). Итак, в результате экспериментального изучения зависимости $[\eta]$ полипропилена от концентрации мономера и ДЭЦ при различных температурах опыта установлено, что средний коэффициент полимеризации (v) следующим образом зависит от концентрации этих веществ: $1/v = a + b \cdot 1/c_{C_3H_6}$, если

$$c_{\text{дэц}} = \text{const} \quad (1)$$

$$1/v = a' + b' \cdot c_{\text{дэц}}, \quad \text{если} \quad (2)$$

$$c_{C_3H_6} = \text{const}.$$

В случае полимеризации пропилена в катализитической системе $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ выражение, определяющее обратную величину коэффициента полимеризации, имеет вид:

$$\frac{1}{v} = \frac{k_{\text{огр}}^M}{k_p} + \frac{\sum_{j=1}^{n-2} k_j \cdot \text{огр} \cdot c_j^{\alpha_j}}{k_p \cdot c_{\text{C}_3\text{H}_6}} + \frac{k_{\text{огр}}^{\text{Zn}} \cdot c_{\text{ДЭЦ}}}{k_p \cdot c_{\text{C}_3\text{H}_6}}. \quad (3)$$

где $k_{\text{огр}}^M$ — константа скорости реакций ограничения роста цепи мономером, k_p — константа скорости роста цепи, $k_{\text{огр}}^{\text{Zn}}$ — константа скорости реакции ограничения роста цепей ДЭЦ.

Из сопоставления уравнений (1), (2) и (3) следует, что

$$a = \frac{k_{\text{огр}}^M}{k_p}; \quad b = \frac{\sum_{j=1}^{n-2} k_j \cdot \text{огр} \cdot c_j^{\alpha_j} + k_{\text{огр}}^{\text{Zn}} \cdot c_{\text{ДЭЦ}}}{k_p}$$

$$a' = \frac{k_{\text{огр}}^M}{k_p} + \frac{\sum_{j=1}^{n-2} k_j \cdot \text{огр} \cdot c_j^{\alpha_j}}{k_p \cdot c_{\text{C}_3\text{H}_6}}; \quad b' = \frac{k_{\text{огр}}^{\text{Zn}}}{k_p \cdot c_{\text{C}_3\text{H}_6}}.$$

В таком случае

$$\frac{k_{\text{огр}}^M}{k_p} = a; \quad \frac{k_{\text{огр}}^{\text{Zn}}}{k_p} = b' \cdot c_{\text{C}_3\text{H}_6}; \quad \frac{\sum_{j=1}^{n-2} k_j \cdot \text{огр} \cdot c_j^{\alpha_j}}{k_p} = b - b' \cdot c_{\text{C}_3\text{H}_6} \cdot c_{\text{ДЭЦ}}.$$

Отметим, что расход ДЭЦ в процессе полимеризации во всех случаях составлял не более 3—5%, поэтому в вычислениях пользовались исходной концентрацией ДЭЦ.

Таблица 3

Отношения констант $k_{\text{огр}}^M/k_p$, $k_{\text{огр}}^{\text{Zn}}/k_p$, $\sum_{j=1}^{n-2} k_j \cdot \text{огр} \cdot c_j^{\alpha_j}/k_p$
при 50, 60 и 70°

Температура, °C	$k_{\text{огр}}^{\text{Zn}}/k_p$	$k_{\text{огр}}^M/k_p$	$\sum_{j=1}^{n-2} \frac{k_j \cdot \text{огр} \cdot c_j^{\alpha_j}}{k_p}$
50	$3,12 \cdot 10^{-2}$	$\approx 4 \cdot 10^{-4}$	≈ 0
60	$2,42 \cdot 10^{-2}$	$\approx 2 \cdot 10^{-4}$	≈ 0
70		≈ 0	≈ 0

В табл. 3 представлены численные значения указанных отношений констант, рассчитанные по данным рис. 1 и 2.

Данные, приводимые в табл. 3, показывают, что отношение $k_{\text{огр}}^{\text{Zn}}/k_p$ больше отношения $k_{\text{огр}}^M/k_p$ приблизительно в сто раз. Кроме того, величина $\sum_{j=1}^{n-2} k_j \cdot \text{огр} \cdot c_j^{\alpha_j}/k_p$ пренебрежимо мала по сравнению с величиной $k_{\text{огр}}^{\text{Zn}}/k_p$. Поэтому можно считать, что в изученных условиях (при $c_{\text{ДЭЦ}} \geq 0,5 \text{ моль/л}$)

$$k_{\text{огр}}^{\text{Zn}} \cdot c_{\text{ДЭЦ}} \gg \sum_{j=1}^{n-2} k_j \cdot \text{огр} \cdot c_j^{\alpha_j} \quad (3')$$

В таком случае коэффициент b в уравнении (1) равен: $b \approx (k_{\text{огр}}^{\text{Zn}}/k_p) \cdot c_{\text{ДЭЦ}}$. Откуда $k_{\text{огр}}^{\text{Zn}}/k_p \approx b/c_{\text{ДЭЦ}}$.

В табл. 4 даны значения отношения $k_{\text{огр}}^{\text{Zn}}/k_p$, вычисленные на основании данных таблиц 1 и 2.

Как видим, значения $k_{\text{огр}}^{\text{Zn}}/k_p$, вычисленные при использовании различных экспериментальных данных, достаточно хорошо согласуются между собой. Из табл. 4 видно, что отношение констант $k_{\text{огр}}^{\text{Zn}}/k_p$ практически не имеет температурной зависимости, т. е. энергия активации реакции ограничения роста цепей ДЭЦ близка по своей величине к энергии активации реакции роста полимерных цепей.

Таблица 4
Значения $k_{\text{огр}}^{\text{Zn}}/k_p$, вычисленные из данных табл. 1 и 2, при 50, 60 и 70°

Темпера- тура, °C	Из данных табл. 1	Из данных табл. 2
	$\frac{k_{\text{огр}}^{\text{Zn}}}{k_p} = b \cdot c_{\text{C}_2\text{H}_5}$	$\frac{k_{\text{огр}}^{\text{Zn}}}{k_p} \approx \frac{b}{c_{\text{ДЭЦ}}}$
50	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$
60	—	$2,9 \cdot 10^{-2}$
70	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$

Ниже роста полимерных цепей, реакция ограничения роста цепей ДЭЦ является доминирующей. Для изученных условий зависимость среднего коэффициента полимеризации полипропилена от концентраций мономера и ДЭЦ, согласно полученным экспериментальным данным, выражается следующим образом:

$$\frac{1}{v} = a + \frac{k_{\text{огр}}^{\text{Zn}}}{k_p} \frac{c_{\text{ДЭЦ}}}{c_{\text{C}_2\text{H}_5}}, \quad (4)$$

где a — член, учитывающий влияние других реакций ограничения роста цепи на коэффициент полимеризации. Если использовать средние значения для a и $k_{\text{огр}}^{\text{Zn}}/k_p$, то формула (4) примет вид:

$$\frac{1}{v} = 5 \cdot 10^{-4} + 2,6 \cdot 10^{-2} \frac{c_{\text{ДЭЦ}}}{c_{\text{C}_2\text{H}_5}}, \quad (5)$$

где концентрации $c_{\text{ДЭЦ}}$ и $c_{\text{C}_2\text{H}_5}$ выражены в моль / л.

Выводы

1. Изучалась зависимость молекулярного веса полипропилена, образующегося в присутствии $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, от концентраций пропилена и диэтилцинка при различных температурах (50—70°).

2. Найдено, что при полимеризации пропилена на этой каталитической системе реакция ограничения роста цепи диэтилцинком является доминирующей.

3. Вычислено отношение константы скорости реакции ограничения роста цепи диэтилцинком к константе скорости роста при различных температурах.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26 I 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Фирсов, Б. Н. Кашпоров, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 6, 348, 1964.
2. G. Natta, J. Pasquon, Advances in Catalysis, v. XI, N. Y., 1959, p. 2—69.
3. А. П. Фирсов, Н. Д. Сандомирская, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 4, 1812, 1962.
4. J. Ciampi, Chimica e industria, 38, 298, 1956.

POLYMERIZATION OF PROPYLENE IN THE PRESENCE OF α -TiCl₃—Zn(C₂H₅)₂.

II. FACTORS DETERMINING THE MOLECULAR WEIGHTS OF POLYPROPYLENE

A. P. Firsov, A. D. Ter-Gazaryan, N. M. Chirkov

S u m m a r y

The dependence of the molecular weight of polypropylene formed in the presence of α -TiCl₃—Zn(C₂H₅)₂ upon the concentration of propylene and of diethylzinc at various temperatures from 50 to 70° has been investigated. In the presence of this catalytic system, the limitation of chain growth by diethylzinc is predominant. The ratio of the rate constants of chain growth limitation by diethylzinc to the rate constants of growth has been calculated for various temperatures. The ratio has been found to be almost independent of the temperature.