

УДК 66.095.264+678.742

**О РЕАКЦИЯХ ОБРЫВА И ИНИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ
ЦЕПИ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА
НА $VCl_3 - Al(C_4H_9\text{-изо})_3$**

Л. А. Новокшонова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков

Вопрос о реакциях обрыва цепи в процессе полимеризации пропилена на комплексных катализаторах представляет теоретический и практический интерес и обсуждается в ряде работ. В частности, в работах Натта [1, 2], посвященных исследованию кинетики полимеризации пропилена на системе $\alpha\text{-TiCl}_3 - Al(C_2H_5)_3$, указывается на возможность спонтанного обрыва и обрыва цепи с участием мономера и металлоорганического соединения. В некоторых работах [3] отмечается зависимость молекулярного веса полимера от концентрации $\alpha\text{-TiCl}_3$.

Нами исследовался процесс полимеризации пропилена в присутствии VCl_3 и $Al(C_4H_9\text{-изо})_3$ (ТИБА). Ранее показано [4], что в этом процессе сильным обрывающим агентом является пропилен, с участием которого ограничение цепи подавляет все прочие реакции обрыва в области относительно высоких давлений (выше 350 мм рт. ст.), где соблюдается первый порядок реакции по мономеру.

В настоящей работе исследовалась зависимость скорости и молекулярного веса полимера от концентрации компонентов катализатора в области достаточно низких давлений, где наблюдалось уже значительное отклонение от первого порядка реакции по мономеру.

Результаты опытов и их обсуждение

Исследование кинетики полимеризации проводилось при 60° и постоянном давлении мономера (63 мм рт. ст.), что соответствует концентрации пропилена в жидкой фазе 0,0309 моль/л. Растворителем служил *n*-гептан. Экспериментальные методы описаны в работах [5, 6]. Скорость процесса в исследованных условиях сохранялась постоянной во времени за исключением начального участка. Была измерена характеристическая вязкость растворов полимера в тетралине при 135° . Молекулярный вес расчетан по формуле [5]:

$$[\eta] = 2,5 \cdot 10^{-5} \bar{M}_n^{1,0} \quad (1)$$

и являлся средневесовым, так как показатель степени \bar{M} равен 1,0.

При исследовании зависимости молекулярного веса полипропилена от концентрации VCl_3 при постоянной концентрации ТИБА оказалось, что в исследованных условиях величина концентрации VCl_3 практически не влияет на молекулярный вес полимера (концентрация VCl_3 менялась от 0,6 до 4,7 г/л). Поэтому в соответствии с приведенными в работе [4] уравнениями можно сделать вывод, что VCl_3 не принимает участия в актах ограничения роста полимерной цепи.

Для того чтобы экспериментально показать существование спонтанного ограничения и ограничения роста цепи с участием алюминийорганического

соединения, были определены молекулярные веса полимеров, полученных в условиях, когда изменялись концентрации обоих компонентов катализической системы и сохранялось постоянным молярное соотношение ТИБА: VCl_3 . Результаты представлены графически на рис. 1 (кривая 1) в координатах $1/v_w - C_{TiBA}$. При изменении концентрации ТИБА от 0,88 до 7,45 г/л v_w уменьшалось от 2400 до 1600, что соответствует изменению характеристической вязкости от 2,5 до 1,7, т. е. ТИБА является агентом ограничения роста полимерной цепи. Зависимость имеет линейный характер.

Эти результаты были сопоставлены с данными о зависимости коэффициента полимеризации от концентрации мономера при постоянных концентрациях VCl_3 и ТИБА (рис. 1, кривая 2).

Среднечисленный коэффициент полимеризации v_n определяется отношением скорости роста цепи к сумме скоростей реакций обрыва и передачи цепи; поэтому средневесовой коэффициент полимеризации можно представить уравнением [4]:

$$\bar{v}_w = \gamma \frac{k_p n_0 C_M}{k_{opr}^M C_M n_0 + k_{opr}^{sp} n_0 + k_{opr}^{Al} C_{Al} n_0} \quad (2)$$

или

$$\frac{1}{\bar{v}_w} = \frac{1}{\gamma} \frac{k_{opr}^M}{k_p} + \frac{1}{\gamma} \frac{k_{opr}^{sp}}{k_p} \frac{1}{C_M} + \frac{1}{\gamma} \frac{k_{opr}^{Al}}{k_p} \frac{C_{Al}}{C_M}, \quad (3)$$

где $\gamma = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ предполагается величиной постоянной для данной катализической системы; k_p — константа скорости роста; k_{opr} , k_{opr}^{sp} , k_{opr}^{Al} — константы скорости ограничения роста с участием мономера, ТИБА и спонтанного ограничения, включающие в себя константы скорости обрыва и передачи цепи; C_M , C_{Al} концентрации мономера и ТИБА соответственно; n_0 — общее число активных центров на 1 г катализатора.

Из уравнения (3) следует, что при наличии спонтанного ограничения отрезки, отсекаемые на оси ординат прямыми $1/v_w - C_{TiBA}$ (постоянная концентрация мономера) и $1/v_w - 1/C_M$ (постоянные концентрации VCl_3 и ТИБА), должны различаться на величину $(1/\gamma)(k_{opr}^{sp}/k_p C_M)$. Действительно, как видно из рис. 1, отрезки, отсекаемые на оси ординат прямыми 1 и 2, различные. Если ввести численное значение C_M , то $(1/\gamma)(k_{opr}^M/k_p)$ и $(1/\gamma)(k_{opr}^{sp}/k_p)$ будут различаться примерно в 40 раз. На основании этого можно сделать вывод, что в исследованном процессе действительно существует спонтанное ограничение роста полимерной цепи.

Эти процессы ограничения роста цепи могут быть реакциями обрыва, после которых первая молекула мономера присоединяется к возникшему активному центру с константой скорости инициирования k_i , меньшей, чем константа скорости роста k_p , реакциями передачи цепи, после которых возникает активный центр, способный сразу вести процесс полимеризации без предварительного инициирования, или же и теми и другими одновременно. Для выяснения этого вопроса была изучена зависимость приведенной скорости процесса $w/C_M \cdot G_{VCl_3}$, которая включает в себя реакции обрыва, но не передачи цепи, от концентрации компонентов катализатора.

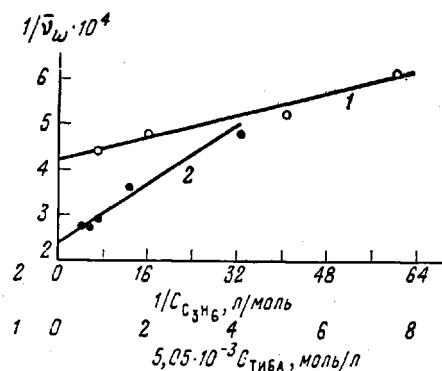


Рис. 1. Влияние концентрации $Al(C_4H_9-iso)_3$ (1) и мономера (2) на коэффициент полимеризации v_w пропилена в присутствии $VCl_3 - Al(C_4H_9-iso)_3$ при 60° :

1 — $C_{C_3H_6} = 0,0309$ моль/л, молярное соотношение $Al : V = 1,3 : 1$; 2 — $C_{VCl_3} = 1,2$ г/л, $C_{TiBA} = 1,98$ г/л

Если принять, что скорость инициирования пропорциональна концентрации мономера и константы скорости инициирования после обрыва цепи разными агентами различаются по величине, то при наличии реакций обрыва на мономере, ТИБА и спонтанного обрыва выражением для скорости будет уравнение [4]:

$$w_{\text{пол}} = \frac{k_p n_0 G_{\text{VCl}_3} C_M^2}{C_M + \frac{k_{\text{обр}}^M C_M}{k_i^{(M)}} + \frac{k_{\text{обр}}^{\text{сп}}}{k_i^{(\text{сп})}} + \frac{k_{\text{обр}}^{\text{Al}} C_{\text{Al}}}{k_i^{(\text{Al})}}}, \quad (4)$$

$$\frac{C_M \cdot G_{\text{VCl}_3}}{w_{\text{пол}}} = \frac{1}{k_p n_0} + \frac{k_{\text{обр}}^M}{k_p k_i^{(M)} n_0} + \frac{k_{\text{обр}}^{\text{сп}}}{k_p k_i^{(\text{сп})} n_0} \frac{1}{C_M} + \frac{k_{\text{обр}}^{\text{Al}}}{k_p k_i^{(\text{Al})} n_0} \frac{C_{\text{Al}}}{C_M}, \quad (5)$$

где G_{VCl_3} — навеска VCl_3 ; k_i^M , k_i^{Al} , $k_i^{\text{сп}}$ — константы скорости инициирования после обрыва цепи мономером, ТИБА и после спонтанного обрыва; $k_{\text{обр}}^M$, $k_{\text{обр}}^{\text{Al}}$, $k_{\text{обр}}^{\text{сп}}$ — константы скорости обрыва мономером, ТИБА и спонтанного обрыва соответственно.

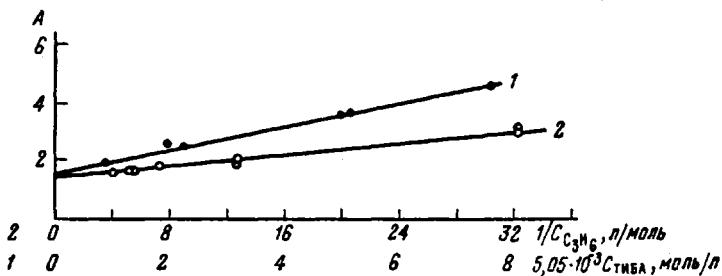


Рис. 2. Влияние концентрации ТИБА (1) и мономера (2) на приведенную скорость процесса $w_{\text{пол}} / C_M \cdot G_{\text{VCl}_3}$ при 60° :
1 — $C_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0,0309$ моль/л, молярное соотношение $\text{Al} : \text{V} = 1,3 : 1$;
2 — $C_{\text{VCl}_3} = 1,2$ г/л; $C_{\text{ТИБА}} = 1,98$ г/л.
По оси ординат $(C_{\text{C}_3\text{H}_6} \cdot G_{\text{VCl}_3} / w_{\text{пол}}) \cdot 10^{-1}$ мин \cdot г/л (A)

В изученных условиях скорость процесса полимеризации была прямо пропорциональна концентрации VCl_3 (C_{VCl_3} менялась от 0,6 до 4,7 г/л).

На рис. 2 (кривая 1) изображена зависимость приведенной скорости от концентрации ТИБА при постоянном молярном соотношении $\text{Al} : \text{V}$ и концентрации мономера в координатах $(C_M \cdot G_{\text{VCl}_3} / w_{\text{пол}}) — C_{\text{ТИБА}}$. Как видно из рисунка, при изменении концентрации ТИБА от 0,88 до 7,45 г/л приведенная скорость процесса $w_{\text{пол}} / C_M \cdot G_{\text{VCl}_3} = k_{\text{эфф}}$ уменьшается более чем в два раза. Таким образом, по крайней мере часть процессов ограничения роста полимерной цепи с участием ТИБА являются реакциями обрыва, после которых присоединение первой молекулы мономера происходит с k_i меньшей, чем k_p .

Эти результаты были сопоставлены с зависимостью приведенной скорости от концентрации мономера при постоянных концентрациях компонентов катализитической системы (рис. 2, кривая 2). Согласно уравнению (5), которым удовлетворительно описываются кривые 1 и 2, отсекаемые ими на оси ординат отрезки при наличии спонтанного обрыва должны отличаться по величине. Как видно из рис. 2, отсекаемые отрезки практически не различаются между собой. Однако, зная постоянные $C_{\text{C}_3\text{H}_6}$ и $C_{\text{ТИБА}}$, при которых были сняты соответственно зависимости (1) и (2), по величине тангенсов углов наклона этих прямых можно определить $k_{\text{обр}}^{\text{сп}} / k_p k_i^{\text{сп}} n_0$.

После обработки приведенных на рис. 1 результатов в соответствии с уравнением (3) были получены следующие значения отношений кон-

стант для 60°:

$$\frac{1}{\gamma} \frac{k_{\text{огр}}^M}{k_p} = 2,4 \cdot 10^{-4}, \quad \frac{1}{\gamma} \frac{k_{\text{огр}}^{\text{Al}}}{k_p} = 1,4 \cdot 10^{-4}; \quad \frac{1}{\gamma} \frac{k_{\text{огр}}^{\text{сп}}}{k_p} = 0,62 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л},$$

т. е. константа скорости ограничения роста цепи с участием мономера примерно в 1,5 раза больше таковой с участием ТИБА и в 40 раз больше константы скорости спонтанного ограничения роста цепи. Поэтому уже в области не слишком высоких давлений скорость ограничения роста цепи с участием мономера будет значительно превышать скорости этих реакций, протекающих спонтанно или с участием ТИБА. В области же низких давлений доля двух последних реакций будет возрастать с понижением концентрации мономера.

Если предположить, что реакции спонтанного ограничения роста цепи и с участием ТИБА являются только реакциями обрыва и $\gamma = 10$, то, используя приведенные выше отношения констант, можно из данных рис. 2 найти $k_i^{\text{Al}} n_0 = 0,58 \cdot 10^{-4}$ и $k_i^{\text{сп}} n_0 = 0,28 \cdot 10^{-3}$ л/мин.г. Если мономер является агентом передачи цепи, то $k_p n_0 = 0,71 \cdot 10^{-1}$ л/мин.г (из зависимости $(C_m \cdot G v_{\text{Cl}_3} / w_{\text{пол}}) - (1/C_m)$). Таким образом, константы скорости актов инициирования существенно меньше по величине, чем константа скорости стадии роста цепи. При этом константа скорости акта инициирования после спонтанного обрыва цепи меньше отличается от константы скорости роста, чем константа скорости инициирования после обрыва полимерной цепи с участием ТИБА, т. е. первый из этих обрывов связан с меньшим изменением в реакционной способности активного центра.

Выводы

1. При полимеризации пропилена в присутствии $\text{VCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$ реакции ограничения роста полимерной цепи могут протекать с участием мономера, $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$ и спонтанно. Для 60° найдены отношения констант скоростей этих реакций к константе скорости роста цепи с точностью до $\gamma = \bar{M}_v / \bar{M}_n$.

2. Найдены $k_i n_0$ для актов инициирования цепи после обрыва полимерной цепи триизобутилалюминием и спонтанно для 60°, причем оказалось, что первая из этих реакций протекает медленнее, чем вторая.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
21 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, J. Pasquon, Advances in Catalysis, v. XI, 1959.
2. G. Natta, J. Pasquon, J. Svab, A. Zambelli, Chimica e industria, 44, 621, 1962.
3. G. Natta, J. Pasquon, E. Giachetti, Chimica e industria, 40, 97, 1958.
4. Л. А. Новокшонова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1176.
5. А. П. Фирсов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1161, 1961.
6. Л. А. Новокшонова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 48.

THE INITIATION AND TERMINATION OF THE POLYMER CHAIN IN THE POLYMERIZATION OF PROPYLENE ON $\text{VCl}_3-(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$

L. A. Novokshonova, V. I. Tsvetkova, N. M. Chirkov

Summary

The effect of concentration of the components of a catalytic system on the rate and molecular weight of the polymer resulting from polymerization of propylene on $\text{VCl}_3-(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3$ in heptane at low monomer pressures has been investigated. It has been found that the chain termination reaction proceeds with participation of the monomer and the catalyst and also spontaneously. The ratios of the rate constants of these reactions to the rate constant of chain growth has been determined with an accuracy of $\gamma = \bar{M}_v / \bar{M}_n$. The rate constants of initiation multiplied by n_0 (the number of active centers per g of catalyst) after chain termination by triisobutylaluminum and spontaneously have been determined.