

УДК 66.095.264+678.742

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ВАЛЕНТНОСТЬ ВАНАДИЯ В КОМПЛЕКСЕ И НА ПРОЦЕСС СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ

Ю. Облуй, М. Ухнят, М. Новаковска

Из работ Натта [1—3], Бира [4], Юнгенса [5], Топчиева [6] и других исследователей следует, что для сополимеризации этилена с пропиленом металлоорганические соединения ванадия и алюминия являются лучшими катализитическими системами, чем другие катализаторы Циглера — Натта.

В прежних наших работах [7, 8] мы подтвердили мнение, что в случае сополимеризации, целью которой является получение каучукоподобных сополимеров этилена с пропиленом, удовлетворительные результаты получаются при применении катализитической системы, полученной восстановлением VOCl_3 при помощи $\text{ClAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

В этих работах мы показали также влияние некоторых параметров на скорость процесса сополимеризации и на свойства получаемых продуктов, а также дали частичную характеристику катализитической системы.

В настоящей работе мы исследовали влияние условий изготовления и хранения катализитической системы на ее химическую характеристику, в частности на изменение валентности ванадия в комплексе и на ход процесса сополимеризации этилена с пропиленом.

Методика работы

Изменение средней валентности ванадия в катализитической системе в зависимости от условий приготовления катализатора исследовано в аппаратуре, представленной на рис. 1. Катализитические комплексы изготавливали в ампуле 1 в среде азота, не содержащего кислорода, в очищенном толуоле. Компоненты катализитической системы ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и VOCl_3) вводились в ампулу через трубку, предназначенную для ввода азота. Температуру реакции изменяли по мере необходимости от -20 до 50° и поддерживали при помощи терmostатирующего кожуха в пределах $\pm 1^\circ$.

Время восстановления V^{+3} диэтилалюминийхлоридом (время хранения комплекса) измеряли от момента введения второго компонента катализитической системы в среду реакции. Время изменялось в пределах от 1 до 250 мин. в опытах, определяющих влияние времени восстановления («старения комплекса») на среднюю валентность ванадия. В остальных опытах это время составляло 15 мин. Комплекс катализатора готовили в специально очищенном толуоле (50 мл) в среде азота или мономе-

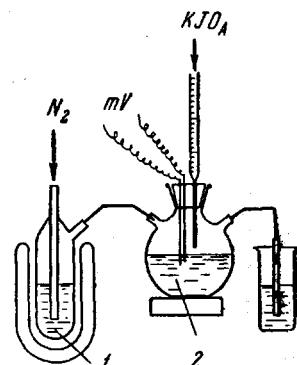


Рис. 1. Схема установки для определения зависимости средней валентности ванадия в катализитической системе от условий изготовления и хранения катализитической системы:

1 — ампула для изготовления и хранения комплекса с термостатирующим кожухом; 2 — колба для потенциометрического титрования V^{+2} и V^{+3} .

ров, применяя 0,6 вес.% диэтилалюминия и хлорида и изменяя концентрацию VOCl_3 , по мере изменения молярных соотношений компонентов катализатора.

Сополимеризацию этилена с пропиленом проводили в толуоле в реакторе 1 (рис. 2) емкостью в 1700 мл, снабженном трубками для ввода и вывода азота и смеси мономеров, мешалкой, термометром и зондом для отбора проб во время сополимеризации. Толуол предварительно очищали так, чтобы сумма активных примесей по отношению к металлоорганическим соединениям не превышала 50 частей на миллион. Температуру полимеризации изменяли в пределах от -20 до 50°C с точностью $\pm 3^\circ$. Объемная скорость ввода мономеров составляла 60–70 л/л·час. Опыты по сополиме-

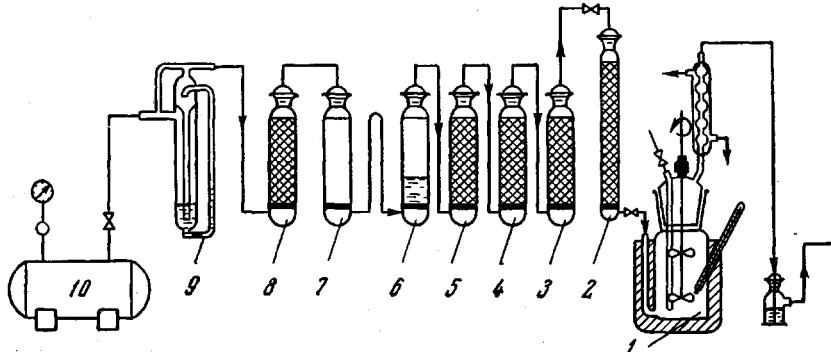


Рис. 2. Схема установки для сополимеризации этилена с пропиленом:

1 — реактор с терmostатирующим кожухом, 2 — колонна с молекулярными ситами, 3—6, 8 — очистительные колонны для смеси мономеров с наполнением; активированный уголь (3, 4), силикагель (5), концентрированный $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (6); окись алюминия (8), 7 — предохранительная емкость, 9 — реометр, 10 — емкость для хранения мономеров

ризации были проведены в сравниваемых условиях. В опытах изменяли температуру полимеризации и состав катализатора, т. е. молярное соотношение $\text{Al} : \text{V}$, тогда как остальные параметры были постоянными: объем толуола — 1500 мл, концентрация $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в толуоле — 0,15%, состав смеси мономеров — 50 об.% этилена и 50 об.% пропилена, время полимеризации — 90 мин.

Во время полимеризации отбирали из реактора пробы раствора сополимера объемом 50 мл, при помощи которых определяли скорость реакции сополимеризации и скорость вхождения пропиленовых групп в сополимер во времени. Содержание пропиленовых звеньев в сополимере определяли методом ИК-спектроскопии.

Сополимеры вулканизировали и определяли прочность продуктов вулканизации. Условия вулканизации были постоянными: температура 160°C , время 60 мин. В состав вулканизующей смеси входило 3% перекиси дикумила; сажу, ускорители и стабилизаторы во всех опытах брали в одинаковых количествах.

Изменения валентности ванадия в комплексе. Как уже было показано, активная форма катализатора образуется в случае обсуждаемой катализитической системы в результате восстановления ванадия до более низкой степени валентности алюминийорганическим соединением. Показано, что реакция восстановления ванадия происходит очень быстро и уже при молярном соотношении $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} : \text{VOCl}_3$, равном 1 : 1, и при температурах от -20 до 50°C практически весь ванадий имел среднюю валентность, равную или меньшую V^{+3} . Увеличение молярного соотношения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} : \text{VOCl}_3$ выше 3 вызывает при той же температуре только малое изменение валентности ванадия в системе. Большое влияние на валентность ванадия имеет температура реакции.

На рис. 3 представлена зависимость средней валентности ванадия в катализитической системе от молярных соотношений реагентов при нескольких температурах. Среднюю валентность ванадия рассчитывали по результатам определения величин V^{+2} и V^{+3} потенциометрическим титрованием при помощи KJO_4 . При -20°C ванадий восстанавливается до средней валентности $\sim \text{V}^{+2.9}$ (кривая 5). Кривые 2–4 характеризуют влияние молярных соотношений $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} : \text{VOCl}_3$ на среднюю валентность ванадия при $50, 20$ и -10°C .

Из хода кривых видно, что для каждой отдельной температуры реакции устанавливается в пределе молярных соотношений $\text{Al} : \text{V} \leq 3$ состояние

равновесия между V^{+3} и V^{+2} . Перемещение равновесия в направлении V^{+2} изменением молярных соотношений до величин $Al : V > 3$ возможно только в неизначительной степени.

В системах, полученных в среде смеси мономеров, восстановление ванадия при той же температуре и при том же соотношении $Al : V$ больше смещено в направлении V^{+2} (кривая 1, рис. 3). Каталитические комплексы $Al - V$, полученные при 90° при молярных соотношениях $Al : V$ от 2 до 3, обладали по истечении 4–6 час. средней валентностью ванадия в пределах от 2,15 до 2,1; в то же время комплексы, оставленные при комнатной температуре в среде азота в запаянных стеклянных ампулах, в течение одного месяца содержали весь ванадий в виде V^{+2} . Катализатор из ванадия V^{+2} оказался в исследуемых условиях сополимеризации этилена с пропиленом неактивным.

С повышением температуры при сохранении постоянных молярных соотношений $Al(C_2H_5)_2 : VOCl_3$ средняя валентность ванадия в комплексе падает. Кривые 1 и 2 на рис. 4 показывают влияние температуры на среднюю валентность ванадия в системах, приготовленных при молярных соотношениях $Al : V$, равных 2,5 и 6. Влияние времени старения системы при 20 и -20° на среднюю валентность ванадия представляют кривые 1 и 2 на рис. 5.

Каталитические комплексы, приготовленные восстановлением треххлористого ванадила диэтилалюминийхлоридом в среде азота в ароматических растворителях, являются в исследуемой среде реакции не вполне растворимыми и только после длительного времени при более высоких молярных соотношениях $Al : V$ приобретают способность перехода в растворимые системы; однако их активность при этом частично понижается. Растворимые системы лучше образуются в случае приготовления комплексов в среде мономеров.

Влияние состава катализатора на ход полимеризации и свойства сополимеров. Показано, что активность каталитических систем в процессе сополимеризации этилена с пропиленом в толуоле строго зависит от молярных соотношений $Al : V$ в пределе до ~ 3 . Этот предел имеет тоже решающее влияние на степень окисления ванадия в комплексе. Из рис. 6, а следует, что каталитические комплексы, содержащие ванадий средней степени окисления между 3 и 2, являются активными в процессе сополимеризации.

Увеличение выхода сополимера, показанное на рис. 6, а, происходит вначале пропорционально возрастанию молярного соотношения $Al : V$ в каталитической системе. После превышения молярного соотношения $Al : V$, равного ~ 3 , т. е. в пределе относительно стабильной валентности ванадия, выход, выраженный в граммах сополимера на литр растворителя, не подвергается большим колебаниям при дальнейшем увеличении избытка алюминийорганического соединения.

Свойства сополимера и содержание пропилена в сополимере также зависят от молярного соотношения $Al : V$ в катализаторе. Содержание пропилена в сополимере возрастает при увеличении соотношения $Al : V$ в ка-

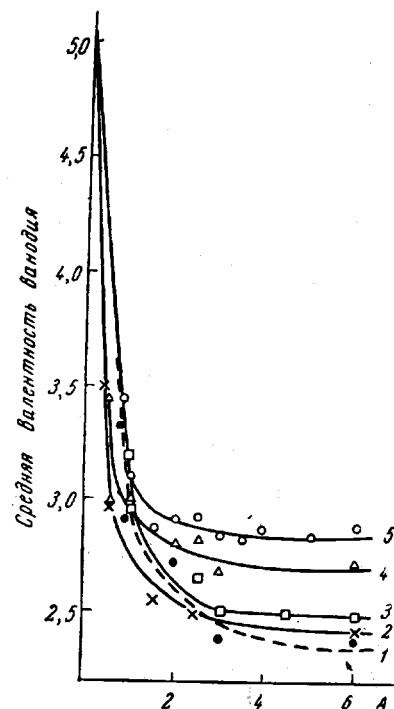


Рис. 3. Влияние молярного соотношения $Al(C_2H_5)_2Cl : VOCl_3$ (A) на среднюю валентность ванадия в каталитической системе.

Условия определения: 1 — среда мономеров, 20° ; 2 — среда N_2 , 50° ; 3 — среда N_2 , -20° ; 4 — среда N_2 , -10° ; 5 — среда N_2 , -20° .

тализаторе от 0,5 до 3, а при большем избытке диэтилалюминийхлорид оается постоянным (рис. 6, б). Следовательно, для катализатора V—Al особенно характерным является предел молярных отношений $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} : \text{VOCl}_3$ от 1 до 3, определяющий валентность ванадия в комплексе, активность системы и свойства сополимеров.

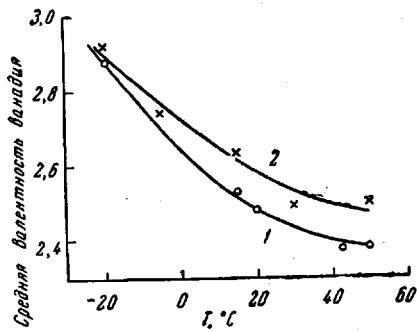


Рис. 4

Рис. 4. Влияние температуры хранения комплекса T на среднюю валентность ванадия в катализитической системе:

1 — молярное соотношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} : \text{VOCl}_3 = 6$, 2 — молярное соотношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} : \text{VOCl}_3 = 2,5$

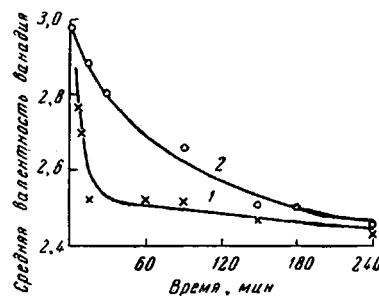


Рис. 5

Рис. 5. Влияние времени хранения каталитической системы на среднюю валентность ванадия: 1 — 20°; 2 — 10°.

Молярное соотношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} : \text{VOCl}_3 = 6$

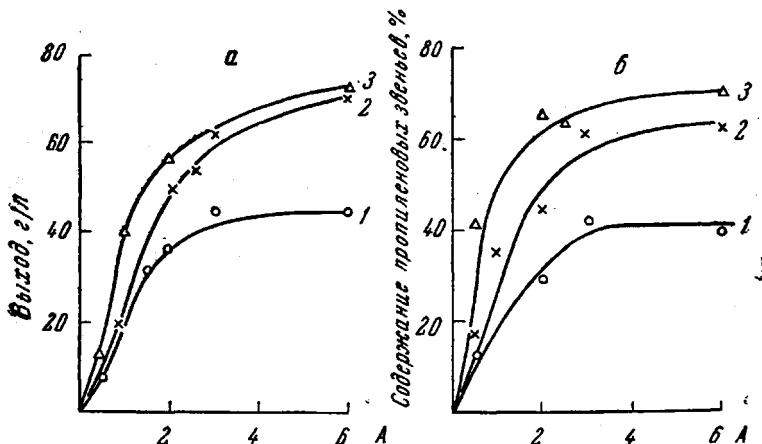


Рис. 6. Влияние молярного соотношения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} : \text{VOCl}_3$ (A) катализатора: а — на производительность процесса сополимеризации, б — на молярное содержание пропиленовых звеньев в полимере:

1 — 20°; 2 — -10°; 3 — -20°

Показано, что по мере возрастания молярного соотношения Al : V в катализаторе до ~ 3 средний молекулярный вес сополимеров понижается. При дальнейшем увеличении молярного соотношения Al : V молекулярный вес не изменяется.

Не было замечено при применении исследованного катализатора четко выраженного влияния температуры в области от -20 до 40° на среднюю характеристическую вязкость сополимера. В то же время производительность полимеризации возрастает с понижением температуры (кривые 2

и 3, рис. 6, а). Это, несомненно, связано с более высокой концентрацией мономеров в растворителе при низких температурах и с большей стабильностью каталитической системы. С увеличением продолжительности реакции выход сополимера возрастает (рис. 7).

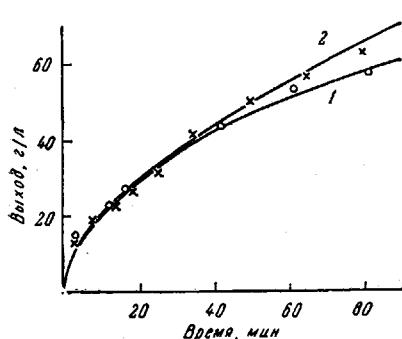


Рис. 7

Рис. 7. Влияние продолжительности полимеризации на производительность:
1 — молярное соотношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} : \text{VOCl}_3 = 1,5$; 2 — молярное соотношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} : \text{VOCl}_3 = 6$. Температура полимеризации — -10°

Рис. 8. Зависимость содержания пропиленовых звеньев в сополимере от продолжительности полимеризации:

1 — молярное соотношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} : \text{VOCl}_3 = 1,5$; 2 — молярное соотношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} : \text{VOCl}_3 = 6$. Температура полимеризации — -10°

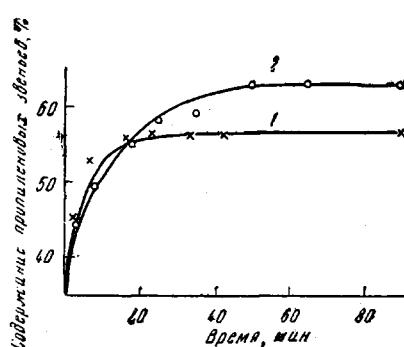


Рис. 8

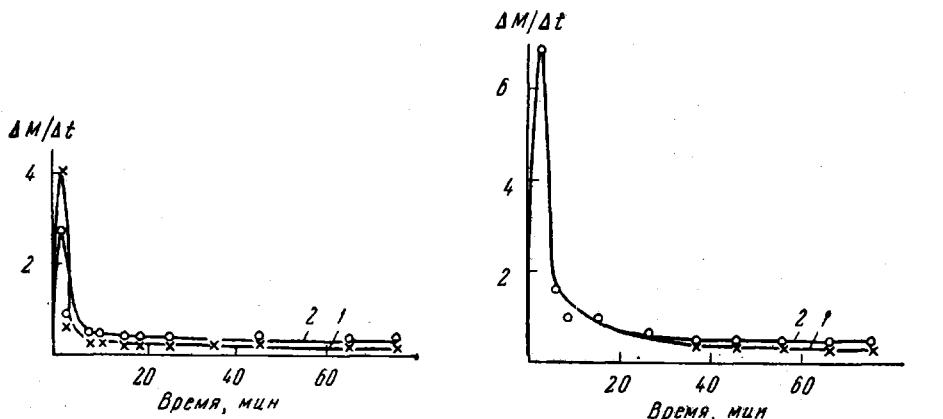


Рис. 9

Рис. 9. Скорость вхождения пропиленовых и этиленовых звеньев в сополимер:
1 — пропиленовые звенья, 2 — этиленовые звенья. Температура полимеризации — -10°

Рис. 10. Скорость прироста выхода сополимера во времени:

1 — молярное соотношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} : \text{VOCl}_3 = 1,5$; 2 — молярное соотношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} : \text{VOCl}_3 = 6$. Температура полимеризации — -10°

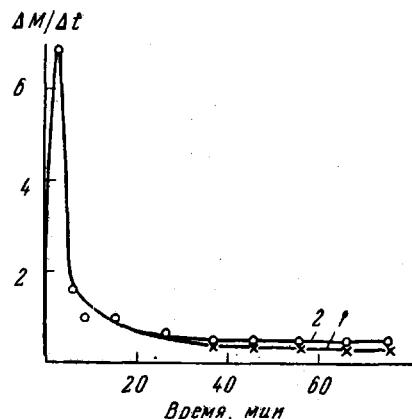


Рис. 10

В результате изучения влияния условий полимеризации на состав сополимера было найдено, что содержание пропиленовых групп в сополимере является функцией времени ведения процесса.

Из рис. 8 следует, что сополимеры, образующиеся в первые минуты полимеризации, содержат меньше пропилена по сравнению с сополимерами, полученными после длительного времени ведения процесса.

На рис. 9 показана скорость вхождения пропиленовых и этиленовых групп в сополимер во времени.

Сополимеры, образующиеся в первые минуты полимеризации, являются менее разветвленными, чем продукты, образующиеся в конце полимеризации, например, через 30 мин.

Недостатком обсуждаемой каталитической системы является быстрое падение активности во время полимеризации. Примером этого являются кривые скорости прироста выхода полимера во времени (рис. 10). Однако,

ведя процесс при температурах ниже 0°, можно получить, в частности в других растворителях, выход сополимеров, равный 500—1000 г/г V, что определяет промышленную пригодность обсуждаемого катализатора.

Выводы

1. Исследовано влияние молярного соотношения компонентов катализатора, температуры и продолжительности хранения каталитической системы на среднюю валентность ванадия в каталитическом комплексе.

2. Показано, что активными в процессе полимеризации являются каталитические системы V—Al, получаемые из VOCl_3 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, содержащие ванадий со средней валентностью 2—3.

3. Течение процесса сополимеризации этилена с пропиленом и состав этилен-пропиленовых сополимеров зависит также от молярного соотношения Al : V. Наибольшая продолжительность процесса сополимеризации и образование сополимера определенного состава наблюдается в случае молярных соотношений $A : V > 3$, т. е. в области, в которой также средняя валентность ванадия достигла стабильного уровня.

4. Заметное влияние на производительность полимеризации и содержание пропиленовых групп в сополимере оказывает температура.

5. Сополимеризация при низких температурах характеризуется наиболее высокой производительностью, а сополимер, полученный в этих условиях, содержит большое количество пропиленовых групп по сравнению с продуктами сополимеризации, полученными при более высоких температурах.

Институт тяжелого органического синтеза
Бляховня Силезская, Польша

Поступила в редакцию
1 XI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, Chim. et Ind., 42, 136, 1960
2. G. Natta, G. Mazzonti, A. Valvassori, G. Sortri, D. Finmani, J. Polymer Sci., 51, 411, 1961.
3. G. Natta, J. Polymer Sci., 51, 429, 1961.
4. G. Bier, A. Gumbolt, G. Schleitzer, Makromolek. Chem., 58, 43, 1962.
5. E. Junghenns, A. Gumbolt, G. Schleitzer, Makromolek. Chem., 58, 18, 1962.
6. A. B. Топчиев, Л. Л. Столкая, Б. А. Кренцель, Пласт. массы, 1962, № 12, 3.
7. J. Obłój, T. Zawada, H. Maciejewska, Przem. chem., 42, 132, 1963.
8. J. Obłój, H. Maciejewska, M. Uhniat, T. Zawada, M. Nowakowska, Polimery, 9, 230, 1964.

EFFECT OF THE CONDITIONS FOR PREPARATION OF THE CATALYST ON THE VALENCE OF VANADIUM IN THE COMPLEX AND ON THE COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE WITH PROPYLENE

Yu. Obłoj, M. Uhniat, M. Nowakowska

Summary

The effect of the molar ratios of the components of the catalyst and of the temperature and the aging of a catalytic system on the average valency of vanadium in the catalytic complex has been investigated. It has been shown that the active catalyst in the polymerization process is the system V—Al from COCl_3 and $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ containing vanadium with an average valency of 2 and 3. The course of the copolymerization of ethylene and propylene also depends on the molar ratios of Al : V. The maximum efficiency for the copolymerization and the formation of a copolymer of definite composition is observed in the case of an Al : V ratio > 3 , i. e. in the range in which the mean valency of vanadium has also reached a stable level. The temperature also exerts a definite effect on the polymerization and the content of propylene groups in the copolymer. Copolymerization at low temperatures is characterized by a higher efficiency and the resultant copolymer contains more propylene groups than at higher temperatures.