

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1965

УДК 66.095.26+678.742

О КИНЕТИКЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОЛЕФИНОВ

П. Е. Матковский, Н. Д. Заворожин, Н. М. Чирков

Катализитические системы, приготовленные непосредственно перед началом полимеризации из галогенидов переходных металлов высшей валентности (VOCl_3 , VCl_4 , TiCl_4), в процессе полимеризации быстро достигают максимальной активности, которая, однако, в дальнейшем резко уменьшается [1—3]. Экспериментально установлено, что понижение активности катализаторов происходит вследствие уменьшения числа активных центров полимеризации [4—6]. Последнее может быть обусловлено тем, что алкилпроизводные переходных металлов высшей валентности, образующиеся при смешении компонентов катализатора в результате алкилирования галогенидов этих металлов [7] и входящие в состав активных центров катализатора, являются очень неустойчивыми и подвергаются дальнейшим малоизученным превращениям.

Задачей настоящей работы является математическое описание изменения скорости полимеризации во времени с учетом последних данных о механизме дезактивации катализаторов, применяемых при полимеризации α -олефинов.

При учете изменения числа активных центров полимеризации во времени ранее принятая схема катализа [8] несколько изменится.

1) Акт инициирования заключается в образовании активных центров полимеризации (n_i) из компонентов катализатора и присоединения первой молекулы мономера. Нами рассматривается случай, когда образование активных центров из компонентов катализатора ($\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$) происходит очень быстро, практически мгновенно. Отсутствие индукционного периода и разгона на кинетических кривых свидетельствует о том, что реакция инициирования протекает с большой скоростью. Измерить скорость реакции образования активных центров доступными методами не удается, и она не лимитирует процесс полимеризации. Тогда

$$w_i = k_i \cdot c_m \cdot n_i, \quad (1)$$

где w_i — скорость инициирования, n_i — концентрация активных центров полимеризации, k_i — константа скорости инициирования, c_m — концентрация мономера (поддерживалась постоянной). Реакция инициирования приводит к возникновению центров роста (растущих полимерных цепочек n_p). Однако иногда образование активных центров полимеризации происходит замедленно [6, 9], и тогда это необходимо соответствующим образом учитывать.

2) Активный центр, связанный с растущей полимерной цепочкой (центр роста n_p), непосредственно не участвует в инициировании до завершения роста цепи, после чего он снова регенерируется в n_i .

3) Второй и все последующие акты присоединения мономера к растущей цепи совершаются с одной и той же константой скорости:

$$w_p = w_n = -\frac{dM}{dt} = k_p \cdot c_m \cdot n_p, \quad (2)$$

где w_p — скорость роста цепей, w_n — скорость полимеризации, k_p — константа скорости роста цепи, t — время.

4) Ограничение растущих цепей может происходить при участии мономера, примеси, компонентов катализатора и спонтанно:

$$w_0 = \sum_j k_{0j} \cdot c_{0j}^\alpha \cdot n_p, \quad (3)$$

где w_0 — скорость ограничения растущих цепей, k_{0j} — константа скорости ограничения растущих цепей на агенте ограничения j , α — порядок реакции по агенту ограничения, c_{0j} — его концентрация.

5) Изменение числа активных центров полимеризации (n_i) во времени может происходить в процессе реакций инициирования, ограничения и при дезактивации активных центров полимеризации мономером [10, 11], примесями, компонентами катализатора и при взаимодействии их между собой [9, 12—16], т. е.

$$-\frac{dn_i}{dt} = k_i \cdot c_m \cdot n_i - n_p \sum_j k_{0j} \cdot c_{0j}^\alpha + f(k_d, n_i \dots), \quad (4)$$

где $f(k_d, n_i \dots)$ — функция, учитывающая собственно дезактивацию активных центров по различным механизмам.

Нами рассматривается случай, когда

$$f(k_d, n_i \dots) = k_d^{sp} \cdot n_i + k_d^{n_i} \cdot n_i \cdot c_m + k_d^{n_i^2} \cdot n_i^2, \quad (4.a)$$

где k_d^{sp} , $k_d^{n_i}$, $k_d^{n_i^2}$ — константы скорости дезактивации активных центров полимеризации спонтанно, при взаимодействии их между собой и при дезактивации их мономером.

Для стационарного случая, начинающегося с момента, когда число возникающих растущих цепей равно числу прекращающих рост цепей, т. е. когда

$$k_i \cdot n_i \cdot c_m = n_p \sum_j k_{0j} \cdot c_{0j}^\alpha \quad (5)$$

(или символически $w_i = w_0$ [17]), уравнение (4) принимает вид

$$-\frac{dn_i}{dt} = w_d = k_d^{n_i} \cdot n_i^2 + k_d^{n_i} \cdot c_m \cdot n_i + k_d^{sp} \cdot n_i. \quad (6)$$

Равенство (5) справедливо в любой момент времени, за исключением интервала (не более одной минуты для $\text{VOCl}_3 - \text{AlR}_3$) от $t = 0$ до момента установления равенства между числом возникающих и числом прекращающих рост активных центров. Согласно имеющимся в литературе [6] данным, время жизни растущих цепей на аналогичной системе ($\text{VOCl}_3 - \text{AlR}_2\text{Cl}$) исчисляется 20 сек., что способствует быстрому установлению равновесия и находит отражение в отсутствие разгона на реально получаемых кинетических кривых. Понижение активности катализатора во времени по определенному закону не обусловлено (но иногда сильно усложнено) наличием полимеризационного процесса, так как установлено [6], что катализатор предварительно подготовленный и выдержаный некоторое время в отсутствие мономера, обладает значительно меньшей активностью, чем свежеприготовленный катализатор. Это обстоятельство показывает, что дезактивация активных центров полимеризации

идет при взаимодействии n_i , а не n_p между собой. К такому же выводу можно прийти и при математическом анализе допущения, что дезактивация идет при взаимодействии n_p .

Допуская, что уменьшение активности катализатора ($\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$) во времени происходит только при взаимодействии n_i между собой (по аналогии с другими случаями [9, 12–16]) и что реакции дезактивации активных центров полимеризации мономером, компонентами катализатора, примесями отсутствуют и спонтанно не играют роли, из уравнения (6) получим

$$-\frac{dn_i}{d\tau} = k_d^{n_i} \cdot n_i^2 \quad (7)$$

и тогда

$$n_i = \frac{n_0}{1 + k_d^{n_i} \cdot n_0 \cdot \tau}, \quad (8)$$

где n_0 — исходная концентрация активных центров полимеризации, образовавшихся при смешении компонентов катализатора, причем n_0 не равна исходной концентрации VOCl_3 , поскольку катализатор, по-видимому, является гетерогенным.

Из уравнений (5) и (8) получим

$$n_p = \frac{k_i c_m \cdot n_0}{\sum_j k_{0j} \cdot c_{0j}^\alpha \cdot 1 + k_d^{n_i} \cdot n_0 \cdot \tau}. \quad (9)$$

Подставляя (9) в (2), найдем

$$w_p = -\frac{dM}{d\tau} = \frac{k_p \cdot k_i c_m^2 \cdot n_0}{k_{0m} \cdot c_m + \sum_{j=1} k_{0j-1} c_{0j-1}^\alpha \cdot 1 + k_d^{n_i} \cdot n_0 \cdot \tau}. \quad (10)$$

Уравнение (10) после интегрирования примет вид

$$Q = \frac{k_p k_i c_m^2}{\left(k_{0m} \cdot c_m + \sum_{j=1} k_{0j-1} c_{0j-1}^\alpha \right) k_d^{n_i}} \ln(1 + k_d^{n_i} \cdot n_0 \cdot \tau), \quad (11)$$

где k_{0m} — константа скорости ограничения растущей цепи мономером, Q — выход продукта или расход мономера. Нельзя думать, что во всех случаях механизм дезактивации один и тот же. Для конкретных систем механизмы дезактивации катализатора могут быть различными. Если допустить, что превалирующими являются реакции дезактивации активных центров полимеризации при взаимодействии их с мономером или спонтанно, то уравнение (6) при отмеченных выше ограничениях будет иметь вид:

$$-\frac{dn_i}{d\tau} = n_i (k_d^{cp} + k_d^m \cdot c_m), \quad (12)$$

$$n_i = n_0 e^{-(k_d^{cp} + k_d^m \cdot c_m)\tau}, \quad (13)$$

откуда

$$w_p = \frac{k_i \cdot k_p c_m^2 \cdot n_0}{\left(k_{0m} \cdot c_m + \sum_{j=1} k_{0j-1} c_{0j-1}^\alpha \right)} e^{-(k_d^{cp} + k_d^m \cdot c_m)\tau}. \quad (14)$$

Дезактивация активных центров мономером наблюдалась при полимеризации эфиров метакриловой кислоты в присутствии бутиллития в ре-

зультате его взаимодействия с карбонильной группой эфира [11], где уравнение (14) хорошо подтверждается.

При полимеризации α -олефинов в присутствии каталитических систем, содержащих $TiCl_3$ или VCl_3 , обнаружено [18], что скорость процесса не изменяется во времени, т. е. $k_d^{n_i} = 0$, $(k_d^{\text{сп}} + k_d^M \cdot c_M) = 0$. В этом случае (10) и (14) превращаются в ранее полученные уравнения, описывающие процесс стационарной скорости полимеризации [8].

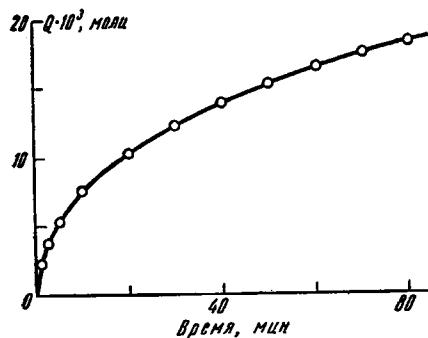


Рис. 1

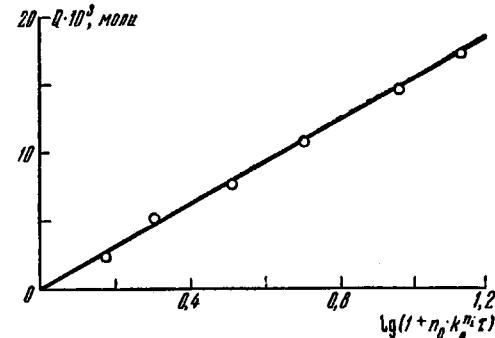


Рис. 2

Рис. 1. Расход пропилена при полимеризации его на каталитической системе $VOCl_3 - Al(\text{изо}-C_4H_9)_3$.

$T = 30^\circ$; $Al(\text{изо}-C_4H_9)_3 : VOCl_3 = 1,5$ (молярное); n -гептан 70 мл; $C C_3H_6 = 0,082$ моль/л;
 $C_{VOCl_3} = 3,18 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 2. Зависимость суммарного расхода пропилена при полимеризации его на $VOCl_3 - Al(\text{изо}-C_3H_9)_3$ от $\lg(1 + k_d^{n_i} \cdot n_i \cdot t)$ при $k_d^{n_i} \cdot n_0 = 0,21$

Зависимость построена по данным рис. 1

На рис. 1 приведена типичная экспериментальная кинетическая кривая, описывающая расход пропилена как функцию времени при полимеризации его на $VOCl_3 - Al(\text{изо}-C_4H_9)_3$. Рис. 2 свидетельствует о хорошем соответствии между экспериментальными данными и развивающимися представлениями (трансформация экспериментальных данных производилась по уравнению (11) при $k_d^{n_i} \cdot n_0 = 0,2$). Уравнение (10) справедливо в том случае, когда продукты дезактивации катализатора не обладают каталитической активностью.

В заключение отметим, что возможной причиной дезактивации активных центров может быть диспропорционирование неустойчивых металлоорганических соединений с образованием неактивных (или каталитически малоактивных) продуктов и алкан-алкеновой смеси [15, 19, 20]. Шиндлер отмечает, что дезактивация активных центров в гетерогенной системе по рассматриваемому механизму возможна только в том случае, если активные центры могут мигрировать по поверхности катализатора [21].

Экспериментальная часть

Хлорокись ванадия ($VOCl_3$) синтезирована по методике, описанной в [22], и перед употреблением подвергалась вакуумной перегонке. Малейшие следы влаги приводят к образованию легколетучего бурого соединения, являющегося продуктом гидролиза хлорокиси ванадия. $VOCl_3$ использовали в виде разбавленного гептанового раствора. Триизобутилалюминий перегоняли при остаточном давлении 1 мм и 40–50°. Этилен (99,9%) и пропилен (98,7%), выпускаемые промышленностью, дополнительно очищали от примесей при помощи колонок с перхлоратом магния, окисью алюминия и молекулярными ситами. Очищенные и осущеные мономеры сохраняли в стеклянных колбах над гидридом кальция [23]. Дополнительную очистку мономеров производили длительной тренировкой в вакууме при замораживании и размораживании их. Первую и последнюю фракции мономеров отбрасывали, а основную часть направляли в расходные колбы. В качестве растворителя использовали n -гептан, очищенный по методике, описанной в работе [24]. Перед употреблением

производили перегонку растворителя над гидридом кальция [23]. Полимеризационная установка и методика проведения опытов были аналогичны описанным в работе [18]. Расчет удельной скорости (w_n) полимеризации производили по уравнению приведенному в работе [18].

В экспериментальной части работы принимала участие Н. С. Нейман.

Выводы

Выведены уравнения, описывающие кинетику нестационарной полимеризации α -олефинов в присутствии комплексных катализаторов. Выведенные уравнения подтверждены экспериментальными результатами, полученными при полимеризации этилена и пропилена.

Институт химии нефти
и природных солей АН КазССР
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
27 VIII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Pasquon, M. Dente, F. Narduzzi, Chimica e industria, 41, 387, 1959.
2. G. Bier, A. Gumboldt, G. Schleitzer, Makromolek. Chem., 58, 43, 1962
3. S. Kodama et al., J. Appl. Polymer Sci., 3-4, 20, 1960.
4. G. Natta, J. Pasquon, E. Giachetti, Angew. Chem., 69, 213, 1957.
5. G. Bier, W. Hoffman, G. Lehman, G. Seydel, Makromolek. Chem., 58, 1 1962.
6. S. E. Jungham, A. Gumboldt, G. Bier, Makromolek. Chem., 58, 18, 1962.
7. И. Варади, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, 152, 4, 1963
8. А. П. Фирсов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, 142, 149 1962.
9. J. C. W. Chien, J. Amer. Chem. Soc., 81, 86, 1959.
10. R. O. Colclough, K. Wilkinson, Химия и технол. полимеров, 1964, № 1, 45
11. З. А. Азимов, А. А. Коротков, С. М. Миценгендлер, Изв. АН СССР. Серия химич., 1964, 55.
12. W. E. Smith, R. W. Zelmer, J. Polymer Sci., A1, 2587, 1963.
13. Ю. Л. Спирина, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 146, 368, 1962.
14. J. Kossler, M. Stolka, K. Mach, Химия и технол. полимеров, 1964, № 2, 95.
15. J. F. Hendersen, Химия и технол. полимеров, 1964, № 3, 47.
16. B. François, U. Sinn, J. Pargod, Химия и технол. полимеров, 1964, № 3, 140.
17. И. Н. Мешкова, Г. М. Бакова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1520, 1961.
18. G. Natta, S. Pasquon, E. Giachetti, Angew. Chem., 69, 213, 1957; G. Natta, J. Polymer Sci., 34, 21, 1959; А. П. Фирсов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1161, 1961; Л. А. Новокшонова, В. М. Цветкова, Н. М. Чирков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1963, 1176.
19. H. N. De Vries, Recueil trav. chim., 80, 886, 1961.
20. Н. Н. Семенов, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7, 208.
21. A. Schindler, Makromolek. Chem., 70, 94, 1964.
22. Н. В. Командиц, М. Л. Владавец, Ж. физ. химии, 26, 9, 1952.
23. D. L. Glusker, E. Stiles, B. Yoncoskie, J. Polymer Sci., 49, 297, 1962.
24. G. Hesse, H. Schildknecht, Angew. Chem., 67, 739, 1955.

KINETICS OF THE NON-STEADY STATE POLYMERIZATION OF α -OLEFINS

P. E. Matkovskii, N. D. Zavorikhina, N. M. Chirkov

Summary

The mechanism of the fall in activity of a Ziegler—Natta catalyst containing halides of the transition metals ($VOCl_3$, VCl_4 , $TiCl_4$ etc.) in the highest valency state has been investigated. Equations describing the polymerization kinetics of α -olefins in the presence of these catalysts have been derived on the assumption of a bimolecular deactivation mechanism of the active centers reacting with each other. The derived equations have been confirmed by experimental results obtained in the polymerization of ethylene and propylene on $VOCl_3$ —Al ($iso-C_4H_9$)₃ over a broad range of temperatures.