

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1967

Том (A) IX

№ 11

УДК 66.095.264:678.742

О РЕАКЦИЯХ ПЕРЕНОСА ЦЕПИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА
НА ОКИСНОХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Л. П. Иванов, Ю. И. Ермаков, А. И. Гельбштейн

При полимеризации этилена на металлоорганических комплексных катализаторах (на основе $TiCl_4$ [1, 2], $TiCl_3$ [3] и для растворимых систем [4]) был получен ряд сведений о процессах переноса цепи на основе изучения зависимости молекулярного веса (M) от условий полимеризации. Для системы $\gamma-TiCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$ удалось определить число центров роста и рассчитать константы скорости реакций роста и обрыва [4]. Для другого важного класса катализаторов полимеризации этилена — окисных катализаторов — подробные сведения о зависимости M от условий реакции до сих пор не опубликованы. Имеющиеся в работах [5, 6] сведения о зависимости M от давления и температуры или не интерпретируются, или рассмотрены с точки зрения адсорбционно-десорбционного механизма, на наш взгляд, не подходящего для объяснения процесса полимеризации.

Нами изучалась зависимость M полиэтилена, получаемого на окиснохромовом катализаторе, от условий полимеризации в области температур до 90° . Полученные данные позволяют сделать некоторые заключения о процессах переноса молекулярной цепи, протекающих при полимеризации этилена на этом катализаторе.

Экспериментальная часть

Этилен получен из нефтяного сырья; содержание основного компонента 99,6%; содержание O_2 не более 0,0001%, точка росы — 70° (методику очистки сырья для полимеризации см. в [7]).

Циклогексан — марки ч.д.а., $n^{25} 1,4240$; содержание воды — 0,001%; содержание серы — не более 0,0001%, бензола — не более 0,001%.

Декалин — марки ч.д.а. перегоняли на ректификационной колонке при остаточном давлении 100 мм рт. ст. и дополнительно очищали пропусканием через колонку с активированным углем марки СКГ.

Оксиснохромовый катализатор содержал 2,5 вес.% Cr на алюмосиликате А-14 (удельная поверхность $\sim 300 \text{ м}^2/\text{г}$).

Проведение полимеризации описано в [7]. Концентрация катализатора во всех опытах составляла 0,5 г/л. Полимеризацию обрывали подачей в автоклав сжатого воздуха при давлении, равном или большем рабочего. Воспроизводимость при определении скорости полимеризации в пределах 20%.

Определение характеристической вязкости ($[\eta]$, $d\eta/dz$) проводили при 135° в декalinе. Для расчета средневесового $M(\bar{M}_w)$ использовали формулу, рекомендуемую для нефракционированных линейных полиэтиленов [8]: $[\eta] = 2,55 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,74}$.

Результаты и обсуждение

Зависимость M от продолжительности полимеризации (τ). Среднечисловой коэффициент полимеризации (\bar{P}_n) связан с τ и числом центров роста (n) соотношением [9]:

$$\bar{P}_n = \frac{Q}{n + \int_0^\tau n \sum k_i c_i d\tau}, \quad (1)$$

где Q — количество полученного полимера; k_i — константа скорости i -го процесса переноса; c_i — концентрация переносчика.

Для катализитических систем на основе $TiCl_3$, скорость полимеризации на которых не зависит от времени ($n = \text{const}$), это уравнение после интегрирования было использовано для расчета числа центров роста при полимеризации пропилена [9] и этилена [8]. На окиснохромовом катализаторе скорость полимеризации зависит от времени [7]. В этом случае расчеты константы скорости роста (k_p) по зависимости M от τ возможен, если известны данные о зависимости скорости полимеризации

$\left(v, \frac{\text{г С}_2\text{H}_4}{\text{г катализатора} \cdot \text{час}} \right)$ и выхода полимера ($Q, \text{г/г}$) от времени. Для слу-

чая, когда преобладающими процессами переноса являются перенос с мономером (с константой скорости $k_m, \text{л/моль} \cdot \text{час}$) и спонтанный перенос (с константой скорости $k_c, \text{час}^{-1}$), учитывая, что

$$Q = \int_0^\tau v d\tau = \int_0^\tau k_p c n d\tau,$$

получаем

$$\bar{P}_n = \frac{Q}{n + \int_0^\tau k_m n c d\tau + \int_0^\tau k_c n d\tau} = \frac{Q}{\frac{v}{k_p c} + \frac{k_m}{k_p} Q + \frac{k_c}{k_p \cdot c} Q},$$

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{k_p c} \left(\frac{v}{Q} \right) + \frac{k_m}{k_p} + \frac{k_c}{k_p \cdot c}, \quad (2)$$

где c — концентрация мономера (моль/л).

Экспериментальные зависимости $[\eta]$, v и Q от τ , полученные при 60° , приведены на рис. 1. По результатам фракционирования одного из образцов полимера, проведенного хроматографическим методом [10], нами было найдено $\bar{P}_w / \bar{P}_n = 3$. При допущении, что \bar{P}_w / \bar{P}_n не изменяется со временем полимеризации, была построена зависимость $1 / \bar{P}_n$ от v / Q (рис. 2); из этой зависимости следует:

$$k_p = 2,2 \cdot 10^5 \text{ л/моль} \cdot \text{час}$$

(при 60°)

$$(k / k_p) + (k / k_p \cdot c) = 3,5 \cdot 10^{-5}$$

$(c = 0,775 \text{ моль/л})$

Зависимость молекуллярного веса от концентрации этилена изучена при 60° (в интервале 1—20 ата). Продолжительность полимеризации 4 часа; при дальнейшем увеличении τ M практически не зависит от времени (рис. 1). В этом случае v / Q очень мало; для этого случая из уравнения (2) следует:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_m}{k_p} + \frac{k_c}{k_p} \cdot \frac{1}{c}. \quad (3)$$

Как показывают данные рис. 3, между $1 / \bar{P}_n$ и $1 / c$ наблюдается линейная зависимость. По этим данным получаем: $k_m / k_p = 4,4 \cdot 10^{-5}$,

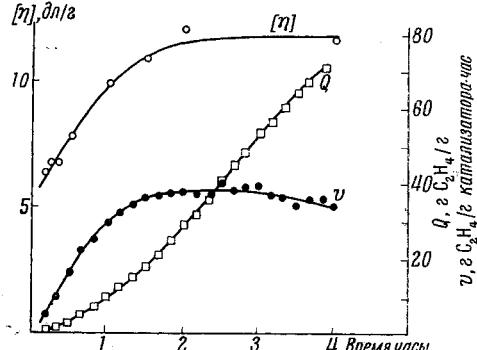


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации (v), выхода полимера (Q) и характеристической вязкости $[\eta]$ от продолжительности полимеризации. Условия полимеризации: давление 10 ата, 60°

$k_c / k_p = 0,23 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Следовательно, для 60° : $k_m / k_c = 19,1$ л/моль; $k_m = 9,6$ л/моль·час; $k_c = 0,5 \cdot \text{час}^{-1}$. Отсюда при $c = 0,775$ моль/л $[k_m / k_p + k_c / k_p \cdot c] = 4,7 \cdot 10^{-5}$. Учитывая, что точность экспериментального определения полученных констант зависит от воспроизводимости скорости полимеризации и точности определения $[\eta]$, можно считать удов-

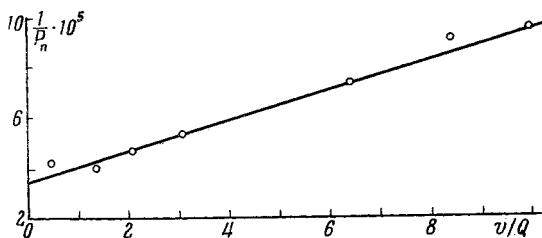


Рис. 2. Зависимость $1 / P_n$ от v / Q

летворительным совпадение величины $[k_m / k_p + k_c / k_p \cdot c]$, определенной двумя различными способами (по зависимости $1 / P_n - v / Q$ и $1 / P_n$ от $1 / c$) с точностью до $\sim 30\%$. Абсолютное значение найденных констант элементарных стадий зависит от выбора формулы для пересчета $[\eta]$ в M и от соотношения P_w / P_n , принятого при расчетах независимым от τ и c . Известно [11], что даже для узких фракций линейного полиэтилена фор-

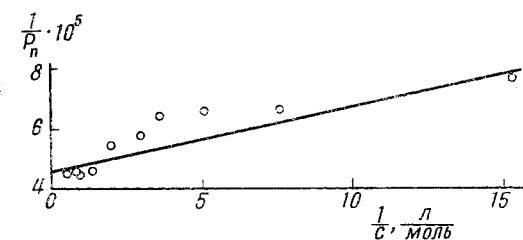


Рис. 3. Зависимость коэффициента полимеризации от концентрации этилена при 60°

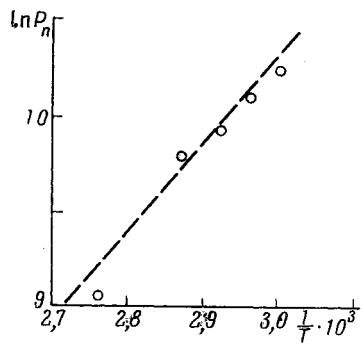


Рис. 4. Зависимость $\ln P_n$ от температуры при концентрации этилена 1 моль/л

мулы, полученные различными авторами, для одних и тех же значений $[\eta]$ дают значения M , различающиеся в два раза. Подробные данные о молекулярновесовом распределении полиэтилена, получаемого на окиснохромовом катализаторе в различных условиях, отсутствуют. Учитывая это, следует считать, что абсолютные значения констант, приведенные в настоящей работе, являются приближенными.

Зависимость молекулярного веса от температуры изучали при концентрации этилена 1,0 моль/л в интервале температур 50—90°. В соответствии с данными о равновесии в системе этилен — циклогексан [12] с повышением температуры полимеризации увеличивали давление с целью поддержания концентрации этилена в растворе постоянной. По найденному выше соотношению k_m / k_c можно определить, что при $c = 1$ моль/л около 95% полимера образуется в результате переноса с мономером, и только около 5% — в результате спонтанного переноса. Предполагая, что доля полимера, образующегося в результате спонтанного переноса, существенно не возрастает с увеличением температуры, зависимость $\ln P_n$ от $1 / T$ можно аппроксимировать прямой (рис. 4) и рассчи-

тать разность энергии активации преобладающего процесса переноса (E_n) и энергии активации роста (E_p): $E_n - E_p = 10,5 \text{ ккал/моль.}$

Однако следует отметить, что этот расчет сделан при предположении о неизменности полидисперсности полиэтилена с температурой. Если полидисперсность с температурой меняется, то величина $E_n - E_p$ является формальной.

В заключение выражаем благодарность Е. Г. Кушнаревой за фракционирование полиэтилена.

Выводы

Изучена зависимость молекулярного веса полиэтилена, получаемого на окиснохромовом катализаторе при 60° , от продолжительности полимеризации и концентрации этилена. По полученным данным вычислены константы скоростей роста, переноса цепи с мономером и спонтанного переноса.

При концентрации этилена 1,0 моль/л изучено изменение коэффициента полимеризации с температурой.

Институт катализа
Сибирского отделения АН СССР
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
7 XII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Мешкова, С. А. Куманькова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1816, 1961.
2. И. Н. Мешкова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1963, 808.
3. В. М. Grieveson, Makromolek, Chem., 84, 53, 1965.
4. Г. П. Белов, Л. Н. Распопов, А. П. Лисицкая, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 8, 1968, 1966.
5. Э. В. Архипова, Н. С. Семенова, Е. Л. Парамонков, М. Г. Жбанкова, Н. Г. Сирота, С. И. Наливайко, Пласт. массы, 1953, № 1, 17.
6. А. Clark, G. C. Bailey, J. Catalysis, 2, 241, 1963.
7. Ю. И. Ермаков, Л. И. Иванов, Кинетика и катализ, 6, 889, 1965.
8. M. O. De La Cuesta, I. W. Billmeyer, J. Polymer Sci., A1, 1721, 1963.
9. G. Natta, J. Polymer Sci., 34, 21, 1959.
10. И. Е. Жиллет, Р. Комбе, Д. Слонекер, Г. Кувер, Сб. Полиэтилен и другие полиолефины, 1964.
11. H. P. Shreiber, M. H. Waldman, J. Polymer Sci., A2, 1655, 1964.
12. Т. Жузе, А. Журба, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 364.

CHAIN TRANSFER REACTIONS AT ETHYLENE POLYMERIZATION ON CHROMIUM OXIDE CATALYST

L. P. Ivanov, Yu. I. Ermakov, A. I. Gel'bshtain

Summary

The dependence of molecular weight of polyethylene prepared on chromium oxide catalyst at 60°C on the reaction time and ethylene concentration has been studied. Rate constants of propagation, transfer to the monomers and spontaneous transfer have been calculated on the data obtained.