

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 4

УДК 66.095.26:678.742-13

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА НА КИНЕТИКУ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С α -АМИЛЕНОМ

**Н. М. Сеидов, Д. А. Коптев, М. А. Далин,
Д. М. Лисицын, Н. М. Чирков**

В настоящее время имеются работы, посвященные сополимеризации этилена с α -амиленом [1—4]. Однако изучению основных кинетических закономерностей этого процесса удалено мало внимания.

В данной работе нами предпринята попытка частично восполнить этот пробел.

Целью данной работы явилось изучение зависимости скорости реакции и молекулярного веса получаемого продукта от таких параметров процесса как продолжительность температура и состав жидкой фазы. Опыты проводили в среде жидкого α -амилена с использованием каталитической системы на основе три-ацетилацетоната ванадия ($(Ac)_3V$) в сочетании с дизобутилалюминийхлоридом.

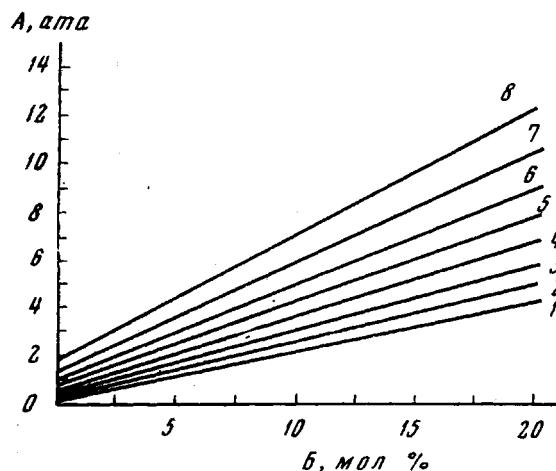


Рис. 1. Изотермы жидкой фазы:
A — давление паров реакционной смеси; B — концентрация этилена в жидкой фазе
1 — 20; 2 — 10; 3 — 0; 4 — 10; 5 — 20; 6 — 30; 7 — 40; 8 — 50°

была рассчитана на основании закона Рауля — Дальтона (с учетом отклонения системы от идеальной) и представлена на рис. 1.

Характеристики мономеров, используемых в эксперименте, приведены в работах [1, 2]. Катализатор $(Ac)_3V$ готовили по известной методике [5] и применяли в виде 5—6%-ного раствора в очищенном толуоле. Сокатализатор — дизобутилалюминийхлорид (ДИБАХ) получали готовым в специальных резервуарах и применяли в виде 6—7%-ного раствора в толуоле.

Методика эксперимента

Процесс сополимеризации этилена с α -амиленом характеризуется наличием двухфазной двухкомпонентной системы, и состав жидкой фазы определяется двумя параметрами процесса: температурой и парциальным давлением этилена.

Зависимость состава жидкой фазы от состава газовой фазы

Сополимеризацию изучали на установке с термостатируемым реактором емкостью 150 мл, снабженным мешалкой с экранируемым двигателем, созданным на базе электродвигателя типа СД-С9М, и трубками для подачи мономеров. Колебания температуры в рубашке реактора составляли $\pm 0,5^\circ$. Постоянство давления в течение опыта поддерживалось специальным устройством.

Компоненты катализитической системы подавали в реактор раздельно (сначала сокатализатор, потом катализатор) в атмосфере сухого аргона. Момент подачи катализатора считали началом опыта. Расход этилена на сополимеризацию регистрировали по образцовому манометру, установленному на мерном баллоне.

Процесс обрывали подачей изопропилового спирта в реакционную зону. Осажденный сополимер промывали изопропиловым спиртом от остатков катализатора и сушили в вакууме при 60—70°.

Результаты и их обсуждение

Изменение скорости сополимеризации, молекулярного веса и состава получаемого продукта во времени. С целью исследования влияния продолжительности сополимеризации на состав и молекулярный вес продукта, процесс в отдельных опытах прерывали через 3, 5, 10, 15 и т. д. мин. подачей в реакционную зону изопропилового спирта. При

этом было показано, что состав сополимера не зависит от продолжительности опыта; т. е. константы относительной реакционноспособности мономеров постоянны в течение всего процесса сополимеризации. Этот вывод имеет огромное значение, так как в противном случае исключалась бы всякая возможность контроля за проведением опытов и правильной интерпретации результатов эксперимента.

При определении характеристической вязкости сополимеров было найдено, что зависимость молекулярного веса продукта от времени носит довольно сложный характер (рис. 2). Показано, что молекулярный вес в начальный период возрастает до определенного значения, а затем не изменяется во времени. Однако как длительность периода его возрастания, так и максимальная величина молекулярного веса в большей степени зависят от температуры процесса (рис. 2).

При исследовании кинетики сополимеризации этилена с α -амиленом было найдено, что скорость реакции как правило уменьшается во времени, что особенно заметно при повышении температуры процесса выше 20° (рис. 3). В условиях низкотемпературной сополимеризации кинетическая кривая имеет более сложный вид. В начальный период процесса имеет место увеличение скорости и кинетическая кривая проходит через максимум, а затем, наблюдается уменьшение скорости, причем при более низких температурах понижение скорости идет более медленно.

Влияние состава жидкой фазы. Исследование влияния состава жидкой фазы на кинетику сополимеризации этилена с α -амиленом проводили при изменении концентрации этилена в реакционной зоне от 3,5 до 10,0% мол. % при постоянстве других параметров процесса.

Повышение концентрации более активного мономера (этилена) в жидкой фазе, как и следовало ожидать, приводит к значительному возрастанию общей скорости сополимеризации (рис. 4).

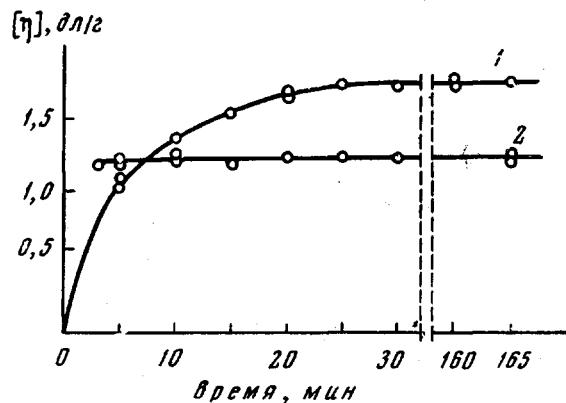


Рис. 2. Зависимость молекулярного веса от продолжительности сополимеризации
1 — 20; 2 — 20°

Рассматривая кинетические кривые сополимеризации (рис. 4), можно отметить наличие участка разгона реакции, причем при более низких концентрациях этилена в жидкой фазе время достижения максимальной скорости больше. Этот факт свидетельствует о том, что начальная скорость процесса зависит от концентрации этилена.

Увеличение скорости сополимеризации, отмеченное на рис. 4, скорей всего происходит по следующим причинам: 1) в связи с возрастанием общей концентрации мономеров при увеличении содержания этилена в жидкой фазе, 2) в результате изменения соотношения между четырьмя константами элементарных реакций роста цепи.

Концентрационный порядок реакции по этилену, вычисленный дифференциальным методом Вант-Гоффа, оказался равным 1,87.

С увеличением концентрации этилена в жидкой фазе, естественно, возрастает число центров роста, что приводит к увеличению выхода сополимера. Наряду с этим отмечается увеличение молекулярного веса продукта, о чем можно судить по возрастанию характеристической вязкости сополимеров (табл. 1).

На основе данных о зависимости состава сополимера от состава исходной смеси мономеров (табл. 1) нами были рассчитаны значения относительных

Рис. 3. Изменение скорости реакции во времени:

1 — 30; 2 — 0°.

Условия опытов: концентрация C_2H_4 в жидкой фазе 6 мол. %, концентрация $(Ac)_3V = 15,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; мольное отношение $Al : V = 12 : 1$

V — скорость поглощения этилена

констант реакционноспособности этилена и α -амилена, которые соответственно равны: $r_1 = 33,2$ и $r_2 = 0,0145$.

Влияние температуры. Зависимость скорости сополимеризации, молекулярного веса и состава получаемого продукта от температуры процесса исследовали в интервале температур от -20 до 50° .

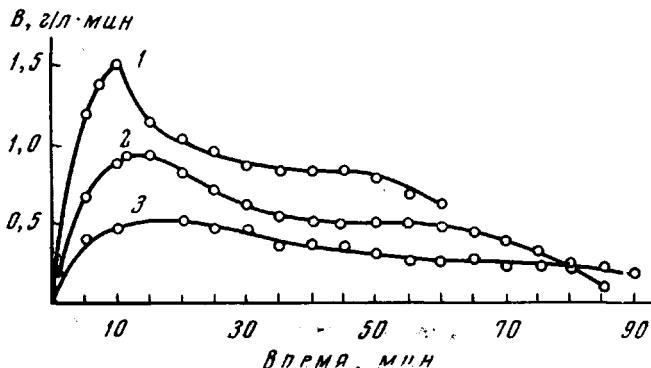


Рис. 4. Кинетика сополимеризации при различных концентрациях этилена в жидкой фазе (мол. %):

1 — 7,5; 2 — 5,5; 3 — 3,5°.

Условия опытов: -10° , концентрация $(Ac)_3V = 13,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л;
мольное отношение $Al : V = 25 : 1$

V — скорость поглощения этилена

При этом было найдено, что состав сополимера практически не зависит от температуры. Следовательно, температура процесса не влияет на относительные константы реакционноспособности мономеров, что подтверждает вывод Натта о равенстве энергий активаций всех четырех элементарных

реакций роста цепи, сделанный при исследовании кинетики сополимеризации этилена с пропиленом [6].

При анализе кинетических кривых, полученных при различных температурах, было найдено, что с возрастанием температуры процесса значительно увеличивается скорость реакции, но, наряду с этим, возрастает скорость дезактивации катализатора (рис. 5), что приводит к понижению выхода сополимера. Быстрое падение активности катализатора при высоких температурах, по-видимому, связано с увеличением скорости дезактивации активных центров полимеризацией мономерами, примесями, компонентами катализатора и в результате взаимодействия их между собой.

Наряду с этим с повышением температуры процесса отмечается некоторое уменьшение молекулярного веса продукта реакции (табл. 2), что можно объяснить возрастанием роли реакций ограничения цепи по различным механизмам (спонтанно, при взаимодействии с примесями и т. д.).

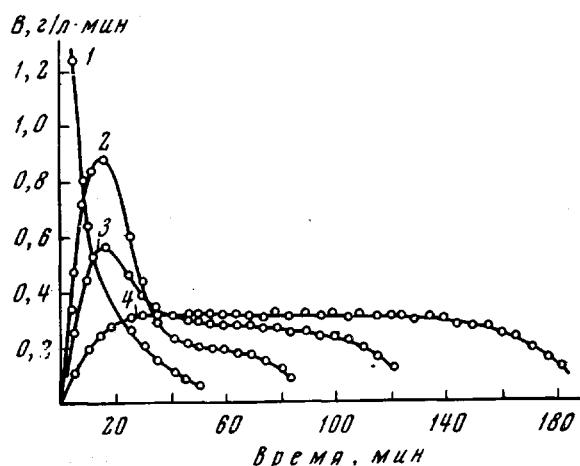


Рис. 5. Кинетика сополимеризации при различных температурах:

$i = 20; \bar{z} = 0; z = -10; 4 = -20^{\circ}$.
Условия опытов: концентрация C_2H_4 в жидкой фазе 5,5 мол.%; концентрация $(Ac)_3V = 13,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; мольное отношение $Al : V = 25 : 1$

Таблица 1

Влияние состава жидкой фазы на выход и свойства сополимеров

Концентрация этилена в жидкой фазе, мол. %	Выход сополимера, г на г катализатора	Характеристическая вязкость, дл/г	Содержание амирана в сополимере, мол. %
3,5	312	1,15	43,0
5,5	406	1,76	30,8
7,5	540	2,68	24,2
10,0	725	3,87	19,3

Условия опытов: -10° , концентрация $(Ac)_3V = 13,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, мольное отношение $Al : V = 25 : 1$.

Таблица 2

Влияние температуры процесса на выход и молекулярный вес сополимеров

Температура, $^{\circ}C$	Выход сополимера, г на г катализатора	Характеристическая вязкость, дл/г
50	216	1,05
20	272	1,21
0	360	1,49
-10	460	1,76
-20	660	2,16

Условия опытов: концентрация этилена в жидкой фазе 5,5 мол.%, концентрация катализатора $13,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, мольное отношение $Al : V = 25 : 1$

Построением зависимостей скорости реакции в начальной стадии от температуры в аррениусовских координатах была вычислена энергия активации сополимеризации этилена с α -амиленом, которая оказалась равной 10,4 ккал/моль.

Выводы

1. Исследована кинетика сополимеризации этилена с α -амиленом в среде жидкого амилена на каталитической системе триацетилацетонат ванадия + дигизобутилалюминийхлорид. Показано, что кинетические зави-

симости имеют сложный характер и не описываются простыми уравнениями кинетики.

2. Изучено влияние состава жидкой фазы на кинетику сополимеризации. Найдено, что скорость реакции в начальной стадии имеет приблизительно второй порядок по этилену. На основе данных о зависимости состава сополимера от состава жидкой фазы были подсчитаны относительные константы реакционноспособности этилена и α -амилена, которые оказались равны: $r_1 = 33,2$ и $r_2 = 0,0145$.

3. Исследовано влияние температуры на кинетику сополимеризации. Подсчитана энергия активации начальной стадии сополимеризации этилена с α -амиленом.

4. Изучено влияние продолжительности сополимеризации на свойства продукта. Найдено, что состав сополимера не меняется в течение процесса, а изменение молекулярного веса продукта зависит от температуры процесса.

Всесоюзный научно-исследовательский
технологический институт по получению и
переработке низкомолекулярных олефинов

Поступила в редакцию
29 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Сейдов, М. А. Далин, Д. А. Коптев, Докл. АН СССР, 170, 396, 1966.
2. Н. М. Сейдов, М. А. Далин, Д. А. Коптев, Докл. АН АзССР, 23, № 3, 16, 1967.
3. Австралия пат. 240 833, 1962.
4. Т. З. Эфендиева, Д. А. Коптев, Высокомолек. соед., А10, 227, 1968.
5. A. Rosenheim, E. Hilzheimer, J. Wolff, J. anorgan. und allgem. Chem., 201, 168, 1934.
6. G. Natta, G. Mazzanti et al., J. Polymer Sci., 51, 47, 1961.

EFFECTS OF SOME PARAMETERS OF THE PROCESS ON KINETICS OF ETHYLENE COPOLYMERIZATION WITH α -AMYLENE

*N. M. Seidov, D. A. Koptev, M. A. Dalin,
D. M. Lisitsyn, N. M. Chirkov*

Summary

Rate of ethylene copolymerization with α -amylene in medium of liquid α -amylene in presence of organometallic catalysts decreases in course of reaction on second order dependence. Copolymer composition is not changed in course of reaction and does not depend on temperature but molecular weight depends on complex way on temperature. Reaction rate is proportional to square of ethylene concentration. Higher ethylene concentrations brings about its higher in the copolymer and higher molecular weight.