

УДК 678.01:53:678.742

МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ  
ОЛИГОМЕРОВ ПРОПИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ  
НА КАТАЛИЗАТОРЕ  $Al(изо-C_4H_9)_2Cl + TiCl_4$

Л. А. Ришина, О. Н. Пирогов, Н. М. Чирков

Молекулярновесовое распределение (МВР) полимера — одна из основных характеристик каталитических процессов, что особенно ценно для изучения таких сложных, комплексных, как правило многоцентровых катализаторов, какими являются системы Циглера — Натта. Поэтому исследование МВР полимеров пропилена, образующихся в присутствии системы  $Al(изо-C_4H_9)_2Cl + TiCl_4$ , можно рассматривать как метод изучения однородности строения активных центров. В работах [1, 2] было установлено, что активность системы  $Al(изо-C_4H_9)_2Cl + TiCl_4$  с молярным отношением  $Al/Ti < 1$  при полимеризации пропилена в среде жидкого мономера постоянна во времени вплоть до больших глубин превращения. Продукты реакции — жидкие олигомеры со среднечисловыми коэффициентами полимеризации 3—9. Основные акты ограничения длины цепи — передача цепи через полимер и мономер. Ограничение длины цепи полимером происходит с образованием на активном центре нестабильного промежуточного продукта, который спонтанно диссоциирует на гидрид активного центра и олефин с внутренней двойной связью, поэтому длина цепи определяется выражением

$$\nu = \frac{k_p c_m}{k_0^m c_m + k_0^n c_p} + 2,$$

где  $k_p$ ;  $k_0^m$ ;  $k_0^n$  — константы скорости роста цепи и передачи цепи через мономер и полимер соответственно,  $c_m$  и  $c_p$  — концентрации мономера и полимера;  $\nu$  — среднечисловой коэффициент полимеризации.

В ходе опыта концентрация мономера меняется от 9,6 моль/л до 1,3 моль/л, а концентрация полимера возрастает к концу реакции до 6 моль/л. Таким образом, реакция полимеризации протекает в нестационарных условиях с переменными концентрациями агентов обрыва, что сильно затрудняет количественный расчет полидисперсности полимера.

В задачу данной работы входила количественная обработка данных фракционирования олигомеров пропилена, синтезированных в присутствии системы  $Al(изо-C_4H_9)_2Cl + TiCl_4$ , и вывод уравнения зависимости полидисперсности образующегося полимера от меняющихся во времени концентраций агентов передачи цепи — мономера и полимера. Фракционирование полимеров проводили ректификацией на колонке с насадкой в вакууме ( $< 1$  мм). Молекулярные веса выделенных фракций определяли криоскопическим методом в бензоле, а ненасыщенность — методом бромных чисел по стандартным методикам. Результаты представлены в таблице.

При фракционировании удалось выделить фракции от димера до гексамера. Остаток в кубе — полимер со среднечисловым коэффициентом полимеризации 11 составляет 6,33 мол. % от общего количества. Потери при фракционировании — 0,76 вес. %.

Молекулярновесовое распределение олигомеров пропилена с  $\nu_i = 3,7$   
(Условия опыта: 60°, Al/Ti = 0,7, потери при фракционировании 0,76 вес. %)

Число звеньев в цепи	Найдено		Мольные доли $r$ -меров, теоретически вычисленные по уравнениям:					
	вес фракции, %	мольные доли	(8)	относительная ошибка, %	(11)	относительная ошибка, %	(3)	относительная ошибка, %
2	13,76	0,408	0,38	6,86	0,353	14	0,40	2
3	11,86	0,234	0,22	6,41	0,21	8,5	0,24	2,5
4	11,09	0,164	0,123	8,3	0,131	20	0,144	12
5	8,4	0,093	—	—	0,086	10	0,0864	8
6	3,17	0,0314	—	—	0,079	150	0,0518	65
~ 11	11,82	0,0696	—	—	0,141	100	0,778	10,5

Количество полимерных молекул, состоящих из  $r$  звеньев, определяется выражением

$$N_r = N_p P_r, \quad (1)$$

где  $N_p$  — общее число полимерных молекул, а  $P_r$  — вероятность образования данного  $r$ -мера.

$$P_r = \kappa^{r-1} (1 - \kappa) \quad (2)$$

( $\kappa$  — вероятность акта роста). Это уравнение нормировано к единице, т. е. к сумме всех актов роста и обрыва, вследствие чего применимо только для высокомолекулярной полимеризации, когда на один акт обрыва приходится тысячи актов роста. В случае олигомеризации доля актов обрыва и передачи цепи часто значительно больше доли актов роста (если  $\kappa \ll 1$ ), поэтому для определения истинной мольной доли любого  $r$ -мера по отношению ко всему полимеру равенство (2) должно быть нормировано к доле актов роста  $1 - (1 - \kappa) = \kappa$ .

Тогда

$$P_r = \frac{\kappa^{r-1} (1 - \kappa)}{\kappa} = \kappa^{r-2} (1 - \kappa). \quad (3)$$

Справедливость этой поправки наиболее хорошо заметна для примера с вероятностью акта роста, равной 0,1 (когда на один акт роста приходится девять актов обрыва и передачи цепи). В таком случае, согласно уравнению (3), мольная доля димера составляет 90 %, в то время как по равенству (2) — только 9 %.

Хорошо известное уравнение зависимости среднечислового коэффициента полимеризации от вероятности акта роста  $\nu = 1 / (1 - \kappa)$  в нашем случае также неприменимо, так как при выводе этой формулы суммирование производилось от 1 до  $\infty$ . Если коэффициенты полимеризации достаточно велики, ошибка, вносимая лишней единицей, ничтожно мала, но для  $\nu = 2-10$  ошибка увеличивается до 30—40 %. Поэтому

$$\nu = \frac{\sum_{r=2}^{\infty} r P_r}{\sum_{r=2}^{\infty} P_r} = \frac{2 - \kappa}{1 - \kappa} \quad (4)$$

В условиях опыта среднечисловой коэффициент полимеризации с ростом глубины превращения меняется в широких пределах (от 8,2 до 2,8), вследствие чего приходится вводить два определения среднечислового ко-

эфициента полимеризации;  $v_i$  — интегральный среднечисловой коэффициент полимеризации олигомера, полученного в опыте с глубиной превращения  $\alpha$ , и  $v_d$  — дифференциальный среднечисловой коэффициент полимеризации продукта, образующегося в данный момент времени. Зависимость  $v_d$  от вероятности акта роста определяется уравнением (4), а взаимосвязь интегральной и дифференциальной степени полимеризации дается как это было показано в работе [2], равенством:

$$v_i = \frac{\alpha}{\int_0^{\alpha} \frac{1-\kappa}{2-\kappa} d\alpha} \quad \text{или}$$

$$\frac{\alpha}{v_i} = \int_0^{\alpha} \frac{1-\kappa}{2-\kappa} d\alpha,$$

откуда

$$\frac{v_i - \alpha \frac{dv_i}{d\alpha}}{v_i^2} = \frac{1-\kappa}{2-\kappa} = \frac{1}{v_d}, \quad (5)$$

$\alpha = N_i / N_0$ , где  $N_i$  — число молекул мономера, вступившего в реакцию, а  $N_0$  — исходное количество молекул мономера.

Первую производную  $dv_i/d\alpha$  находили графически [2]. Значения вероятностей акта роста для различных глубин превращения, вычисленные с помощью уравнения (5), представлены на рис. 1. Изменение вероятности акта роста в ходе процесса, как это следует из экспериментальных данных, с хорошей степенью точности описывается уравнением прямой

$$\kappa = 0,9 - 0,9\alpha \quad (6)$$

Принимая во внимание, что  $N_p = N_i / v$ , равенство (1) для достаточно малого промежутка времени можно записать как

$$dN_r = dN_i \frac{\kappa^{r-2}(1-\kappa)^2}{2-\kappa},$$

или, разделив обе части на  $N_0$  и проинтегрировав, получим:

$$N_r = N_0 \int_0^{\alpha} \frac{\kappa^{r-2}(1-\kappa)^2}{2-\kappa} d\alpha \quad (7)$$

Для решения этого интеграла мы воспользовались экспериментально найденной зависимостью  $\kappa$  от  $\alpha$ . Из (7) и (6) следует:

$$N_r = N_0 \int_0^{\alpha} \frac{(0,9 - 0,9\alpha)^{r-2} \cdot (0,1 + 0,9\alpha)^2}{1,1 + 0,9\alpha} d\alpha \quad (8)$$

Результаты расчета, как это видно из таблицы, хорошо согласуются с экспериментальными данными по фракционированию олигомера. Уравнение (8) позволяет рассчитать полидисперсность полимера с максимальной точностью, однако его аналитическое решение для  $r > 4$  представляет значительные трудности. Поэтому для этой же цели мы воспользовались более простым выражением:

$$N_r = N_p \cdot \bar{P}_r, \quad (9)$$

где  $\bar{P}_r$  — средняя эффективная вероятность образования  $r$ -мера, которая, согласно теореме о среднем, равна:

$$P_r = \frac{1}{\alpha} \int_0^{\alpha} \kappa^{r-2}(1-\kappa) d\alpha, \quad (10)$$

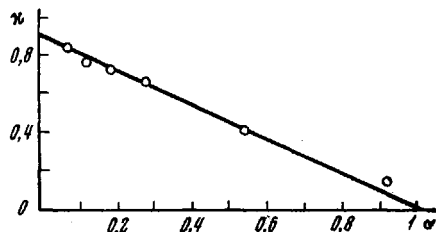


Рис. 1. Изменение вероятности акта роста с ростом глубины превращения

Подставив (6) и (10) в (9), получим:

$$N_r = \frac{N_p}{\alpha} \int_0^{\alpha} (0,9 - 0,9\alpha)^{r-2} (0,1 + 0,9\alpha) d\alpha \quad (11)$$

Решение этого уравнения с удовлетворительной степенью точности позволяет вычислить молярные доли  $r$ -меров (таблица). С наибольшей ошибкой определяется молярная доля гексамера. Часть этой фракции остается в кубе, что объясняется трудностью разделения сравнительно высокомолекулярных продуктов. Количество молекул со среднечисловым коэффициентом полимеризации, равным 11, находили как разность между общим числом полимерных молекул и суммой всех предыдущих фракций. Результаты этого расчета совпадают с данными анализа кубового остатка методом бромных чисел.

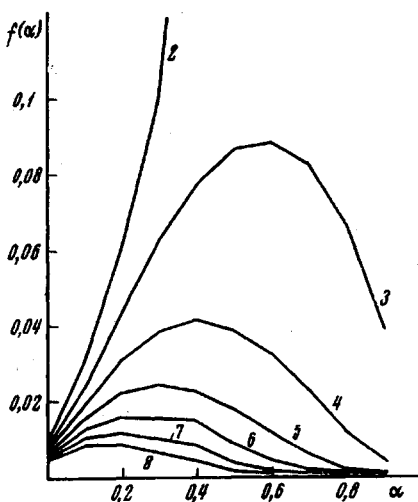


Рис. 2. Значения подынтегральной функции уравнения (8) для различных глубин превращения. Номера кривых соответствуют коэффициенту полимеризации

В химии высокомолекулярных соединений характеристикой ширины молекулярно-весового распределения является отношение средневесового молекулярного веса к среднечисловому. Известно, что если основные реакции ограничения длины цепи — акты передачи, то  $M_w / M_n = 2$ , в то время как это отношение, вычисленное из результатов фракционирования олигомеров пропилена, значительно меньше. Так, для олигомеров с  $v_i = 3,7$   $M_w / M_n = 1,33$ .

Ниже представлены теоретически вычисленные отношения  $(M_w / M_n)_d$  олигомеров, образующихся в данный момент времени и интегральные значения  $(M_w / M_n)_i$  продукта, синтезированного в опыте с глубиной превращения  $\alpha$ . Видно хорошее совпадение вычисленных значений  $(M_w / M_n)_i$  с найденным из результатов фракционирования.

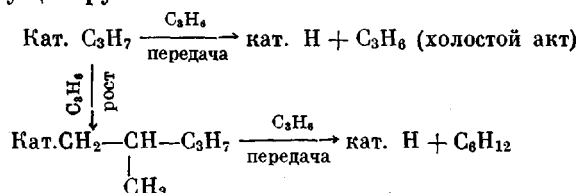
Вероятность акта роста, $\kappa$	0,81	0,45	0,09
Глубина превращения, $\alpha$	0,1	0,5	0,9
$(M_w / M_n)_i$	1,35	1,33	1,26
$(M_w / M_n)_d$	1,34	1,25	1,01

Интегральные значения  $M_w / M_n$  находили с помощью уравнения (8). Ранее отмечалось, что его аналитическое решение для  $r > 4$  затруднительно, поэтому задача решалась графически методом линейной интерполяции. На рис. 2 для примера приведено изменение подынтегральной функции равенства (8) — бесконечно убывающей геометрической прогрессии в ходе опыта для восьми членов этого ряда. В расчетах теоретических значений  $M_w / M_n$  мы ограничились 14 членами ряда, так как в этом случае ошибка не превышает 14%. Например, для  $\alpha = 0,1$  сумма бесконечно убывающей прогрессии равна 0,129, а сумма первых четырнадцати членов 0,113. Откуда ошибка расчета

$$100 \cdot \frac{0,129 - 0,113}{0,129} = 12,4\%$$

Мольную долю любого  $r$ -мера, образующегося в данный момент времени, которая необходима для расчета отношения  $(M_w / M_n)_d$ , вычисляли, решая уравнение (3). В ходе опыта происходит накопление полимера, полученного с иной текущей концентрацией мономера и иной вероятностью акта роста, поэтому интегральные значения  $M_w / M_n$  заметно больше дифференциальных.

Наблюдаемое более узкое молекулярновесовое распределение олигомеров по сравнению с высокомолекулярными полимерами объясняется тем, что при малых значениях  $\kappa$  сильно увеличивается мольная доля низкомолекулярных продуктов, а вероятность образования высокомолекулярных — падает. Другой причиной наблюдаемого уменьшения полидисперсности является значительное количество «холостых» актов присоединения мономера к активному центру



Количество таких актов и соответственно их мольная доля возрастают с уменьшением значения  $\kappa$ . При высокомолекулярной полимеризации, когда  $\kappa \rightarrow 1$ , количество холостых актов и актов ограничения длины цепи ничтожно мало, поэтому отношение  $M_w / M_n$ , найденное по составу полимера, учитывает фактически все акты процесса, в то время как при расчете этого отношения по фракционному составу олигомера не учитывается большое число холостых актов роста. Мольная доля таких актов определяется равенством:

$$P_r = \kappa^r (1 - \kappa) \quad (13)$$

Уравнение (13) так же как и равенство (3) с истинными значениями вероятности акта роста, которая меняется в ходе опыта в широких пределах, справедливо только для данного момента времени. Фракционный состав олигомера с  $v_i = 3,7$ , полученного в опыте с глубиной превращения 0,56, с хорошей точностью описывается уравнением (3), если воспользоваться средним, эффективным значением  $\kappa$ , равным 0,6 (таблица). Среднее, эффективное значение  $\kappa$ , которое равно частному от деления суммы актов роста на сумму актов роста и передачи цепи, было вычислено из формулы (3) после подстановки экспериментально найденной мольной доли димера. В таком случае вероятность присоединения и отрыва одного мономерного звена или мольная доля холостых актов по отношению к сумме всех актов процесса, согласно равенству (13) будет равна 0,24, а мольная доля димера 0,144. При фракционировании было установлено, что в одном моле олигомера со среднечисловым коэффициентом полимеризации 3,7 содержится 0,4 моля димера. Следовательно, количество холостых актов будет равно:

$$\frac{0,4 \cdot 0,24}{0,144} = 0,662 \text{ моля.}$$

Отношение  $M_w / M_n$  с учетом количества мономера, принимавшего участие в холостых актах, становится равным 1,76. При этом следует отметить, что фракционирование олигомера заканчивается на гексамере, а в кубе остается 6,33 мол. % продукта со среднечисловым коэффициентом полимеризации, равным 11. Такое вынужденное усреднение состава, безусловно, приводит к некоторому понижению величины отношения  $M_n / M_w$ , тем не менее очевидно, что  $M_w / M_n$  с учетом холостых актов стремится к 2. Ранее уже отмечалось, что такое значение характерно для процесса полимеризации, в котором преобладающими актами ограничения длины цепи

являются акты передачи. В работе [2] было установлено, что обрывы цепи при олигомеризации пропилена на катализаторе Циглера практически отсутствуют, так как на каждом активном центре образуется, по меньшей мере, 1000 цепочек олигомера.

Изменение полидисперсности олигомеров в ходе реакции показано на рис. 3, на котором представлено весовое распределение олигомеров для различных глубин превращения. Весовые доли  $r$ -меров находили, решая графически уравнение (8). Доля сравнительно высокомолекулярных продуктов с ростом глубины превращения заметно уменьшается. Так, для  $\alpha = 0,1$  максимум весового распределения приходится на пента- и гексамеры, что согласуется с результатами фракционирования продукта со среднечисловым коэффициентом полимеризации, равным 6,2, полученного

в опыте с близкой глубиной превращения  $\alpha = 0,184$ . В конце опыта наибольшую долю от общего количества полимера составляют димеры и тримеры.

Узкое молекулярновесовое распределение, совпадение теоретических расчетов для одноцентровой системы с экспериментальными данными и ранее выполненные кинетические исследования могут служить доказательством однородности активных центров каталитической системы  $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_2\text{Cl} + \text{TiCl}_4$  с молярным избытком  $\text{TiCl}_4$ . По данным Шиндлера, катализатор Циглера с молярным избытком четыреххлористого титана содержит в основном активные центры, в состав которых входят соединения четырехвалентного титана [5, 6]. Диизобутилалюминийхлорид значительно более слабый алкилирующий агент, чем используемый в опытах Шиндлера триэтилалюминий. Поэтому можно полагать, что активные центры системы  $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_2 \cdot \text{Cl} / \text{TiCl}_4$  с отношением  $\text{Al} / \text{Ti} < 1$  — алкилированные соединения четырехвалентного титана. На основа-

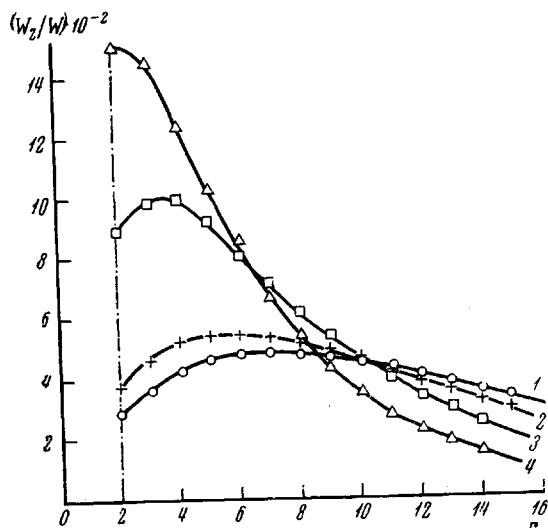


Рис. 3. Весовое распределение олигомеров, синтезированных в опытах с глубиной превращения  $\alpha = 0,1$  (1); 0,2 (2); 0,5 (3) и 0,8 (4)

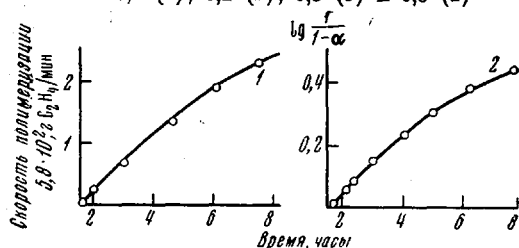


Рис. 4. Кинетика полимеризации этилена в координатах: скорость — время (1) и полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой олигомеризации пропилена (2) ( $30^\circ$ ;  $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_2\text{Cl} / \text{TiCl}_4 = 0,7$ )

нии ранее выполненных исследований был сделан вывод об анионном механизме олигомеризации пропилена [2]. Дополнительным доказательством анионного механизма олигомеризации пропилена может служить каталитическая активность системы  $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_2\text{Cl} / \text{TiCl}_4$  с молярным избытком четыреххлористого титана для полимеризации этилена. На рис. 4 показана кинетика олигомеризации пропилена и полимеризации этилена на системе  $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_2 / \text{TiCl}_4 = 0,7$  при  $30^\circ$  (данные о полимеризации этилена взяты из работы Мешковой, Чиркова и др. [7]). Видно, что олигомеризация пропилена и полимеризация этилена начинаются после одинакового по-

продолжительности «периода индукции». Период индукции — это время, необходимое для формирования активных центров. С ростом температуры этот интервал заметно сокращается, а при 60—70° практически отсутствует. Одинаковый период индукции, необходимый для формирования катализатора полимеризации этилена и олигомеризации пропилена, свидетельствует о полимеризации этих мономеров на одних и тех же активных центрах. Константы скорости полимеризации этилена и пропилена соответственно равны —  $460 \cdot 10^{-3}$  л/г TiCl мин. и  $1.3 \cdot 10^{-3}$  л/г TiCl<sub>4</sub> мин. Такое различие в реакционноспособности этилена и пропилена характерно для анионных катализаторов типа Циглера — Натта. При этом следует отметить, что этилен в данных условиях полимеризуется, образуя пластик с молекулярным весом  $\cong 100\,000$ .

Авторы благодарят Ал. Ал. Берлина и Ю. В. Киссина за ценные советы и интерес к работе.

### Выводы

1. Методом фракционирования изучено молекулярновесовое распределение олигомера пропилена, синтезированного на катализаторе Циглера.
2. Предложено уравнение зависимости полидисперсности олигомеров от глубины превращения.
3. Показано, что отношение  $M_w/M_n$  олигомера со среднечисленным коэффициентом полимеризации 3,7 стремится к 2.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
7 VI 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. О. Н. Пирогов, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 5, 633, 1963.
2. Л. А. Ришина, О. Н. Пирогов, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., А11, 995, 1969.
3. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
4. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
5. A. Schindler, J. Polymer Sci., B3, 793, 1965.
6. A. Schindler, J. Polymer Sci., B3, 193, 1966.
7. И. Н. Мешкова, С. А. Куманькова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1816, 1961.

### MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION OF PROPYLENE OLIGOMERS OBTAINED ON CATALYST $(iso-C_4H_9)_2 AlCl + TiCl_4$

L. A. Rishina, O. N. Pirogov, N. M. Chirkov

#### Summary

Molecular-weight distribution of propylene oligomers synthesized on catalyst  $(iso-C_4H_9)_2 AlCl + TiCl_4$  with low Al/Ti ratio has been studied by fractionation of the product. Equation for oligomer polydispersity in dependence on transient concentration of termination and transfer agents (polymer and monomer) has been proposed. Ratio  $M_w/M_n$  is varied in the narrow range 1.3-1.4.