

УДК 541.64:547.313.3:546.(82+62)

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ПРОПИЛЕНА И ВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНА
НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$**

***Ф. И. Якобсон, В. В. Америк, Д. В. Иванюков,
В. Ф. Петрова, Ю. В. Киссин, Б. А. Кренцель***

Свойства полимерных веществ, полученных совместной полимеризацией двух и более мономеров, определяются не только валовым содержанием каждого сомономера, но и распределением звеньев в образующихся макромолекулах [1—8]. Для получения сополимеров с заданным содержанием одного из сомономеров, а также предсказания распределения мономерных звеньев вдоль цепи необходимо знание относительных реакционных способностей. Данная работа посвящена исследованию сополимеризации пропилена и винилциклогексана в присутствии комплексного катализатора $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$ и определению их констант сополимеризации и элементарных констант скоростей роста.

Экспериментальная часть

Сополимеризацию пропилена и винилциклогексана проводили на лабораторной установке, описанной в работе [9].

Катализаторы. Треххлористый титан алюмотермического восстановления $3TiCl_3 \cdot AlCl_3$ фирмы «Stauffer Chem. Co». Содержание $TiCl_3$ — 71,5; $AlCl_3$ — 27,7; $TiCl_2$ — 0,6; $TiCl_4$ — 1,7%. Величина удельной поверхности 22,4 m^2/g [10].

Дистилляционный хлорид дополнительно очищали перегонкой над $NaCl$. Соотношение Al / Cl 1,31, концентрация 98%.

Мономеры. Пропилен очищали по методике, описанной в работе [9]. Содержание примесей сернистых соединений в пропилене не превышало 0,001 ε/m^3 [11]; содержание воды, определенное кулонометрическим методом [12], — 1 м. д.

Винилциклогексан (степень чистоты — 99,97%) очищали многократной перегонкой над металлическим натрием на колонке с числом т. г. 100. Степень чистоты винилциклогексана оценивали хроматографическим методом. В каждом опыте для реакции сополимеризации использовали свежеперегнанный мономер. $TiCl_3$ и $Al(C_2H_5)_2Cl$ дозировали в стеклянные ампулы в атмосфере очищенного и осущестившего аргона и затем вводили в реактор с помощью специального металлического шприца. Реакцию сополимеризации пропилена и винилциклогексана проводили при постоянной концентрации мономеров. Для обеспечения постоянной концентрации сомономеров в течение полимеризации процесс проводили в среде винилциклогексана при постоянном давлении пропилена. Давление пропилена поддерживали путем непрерывной поставки пропилена в реактор из строго калиброванного объема. Концентрацию пропилена в растворе определяли по уравнению Генри

$$[\Pi] = p \cdot k_r t,$$

где p — давление пропилена, ат.; $k_r t$ — константа Генри, моль/л·ат; $[\Pi]$ — концентрация пропилена в растворе, моль/л. $k_r t$ для данного случая была определена экспериментально и составляла 0,206 моль/л·ат при 70°.

Зависимость $k_r t$ для пропилена в среде винилциклогексана от температуры имеет следующий вид [13, 14]:

$$k_r t = 2,32 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{\frac{4630}{4,573T}}$$

Теплота растворения пропилена в винилциклогексане равна 4,63 ккал/моль. Упругость паров винилциклогексана при 70° составляет 102 м.м.

Реакцию сополимеризации пропилена и винилциклогексана исследовали при 70°, концентрации $TiCl_3 = 35 \cdot 10^{-3}$ моль/л и соотношении $Al(C_2H_5)_2Cl / TiCl_3 = 3 : 1$ в течение 1 часа. Во всех опытах конверсия винилциклогексана не превышала 10%. По окончании реакции сополимер осаждали изопропиловым спиртом.

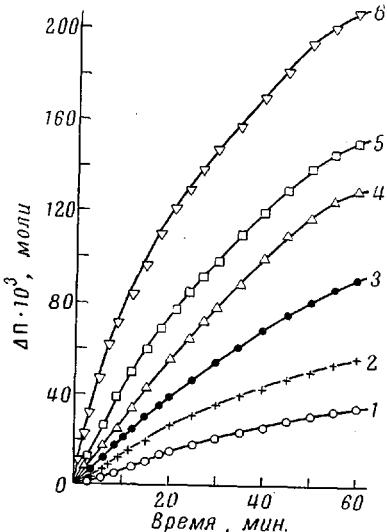


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения пропилена $\Delta\Pi$ в процессе сополимеризации его с винилциклогексаном. Кривые 1–6 соответствуют опытам 4–9 таблицы

Результаты и их обсуждение

Мы исследовали кинетику поглощения пропилена в процессе сополимеризации (рис. 1). С уве-

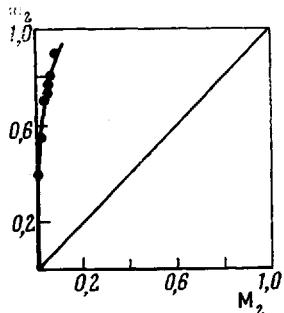


Рис. 2. Зависимость состава сополимера от соотношения мономеров в исходной смеси

личением парциального давления пропилена, а следовательно, и с увеличением его концентрации в исходной мономерной смеси, скорость процесса возрастает. Однако для всех случаев наблюдается некоторое падение скорости поглощения пропилена во времени. Такое падение скорости во времени характерно также и для гомополимеризации пропилена на катализитической системе $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$ и, по-видимому, обусловлено накапливанием в системе $Al(C_2H_5)_2Cl_2$, являющегося ингибитором реакции полимеризации [15].

Совместная полимеризация пропилена и винилциклогексана

Опыт, №	Состав исходной мономерной смеси, мол. доли		Выход сополимера, %	Состав сополимера мол. доли *		[η], д.л./г	Т. пл., °C **
	винилциклогексан	пропилен		винилциклогексан	пропилен		
1	—	1	—	—	1,00	5,50	169,0
2	1	—	—	1,00	1,00	—	370 ***
3	0,9820	0,0180	—	0,60	0,40	—	—
4	0,97255	0,02745	6,10	0,45	0,55	0,65	150,0
5	0,9671	0,0329	6,25	0,30	0,70	0,70	152,0
6	0,9561	0,0439	6,32	0,29	0,71	0,80	152,0
7	0,9478	0,0522	6,41	0,27	0,73	0,85	153,0
8	0,9425	0,0575	6,68	0,23	0,77	1,00	153,5
9	0,9298	0,0702	6,95	0,19	0,81	1,20	155,5
10	0,9230	0,0770	7,05	0,10	0,90	1,30	156,0

* Составы сополимеров определены методом ИК-спектроскопии. ** Т. пл. определены методом ДТА. *** По данным работы [19].

Приложение. Опыт 1 — гомополимеризация пропилена в *n*-гептане; опыт 2 — винилциклогексана в блоке.

Экспериментальные данные по сополимеризации пропилена с винилциклогексаном приведены в таблице и на рис. 2.

Константы сополимеризации пропилена r_2 и винилциклогексана r_1 определяли графическим способом по методу Фейнемана и Росса [16] (рис. 3); они оказались равными $r_1 = 0,049 \pm 0,005$; $r_2 = 80 \pm 5$.

Полученные нами кинетические закономерности и величина r_1 и r_2 позволяют оценить значение элементарных констант скоростей роста для

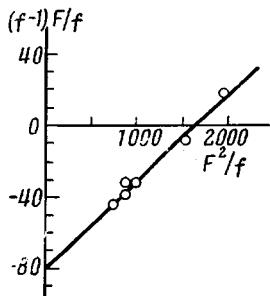


Рис. 3

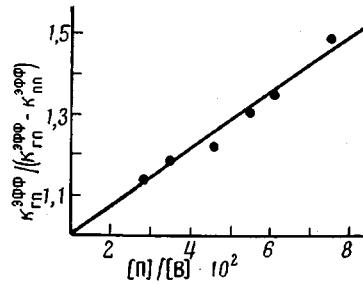
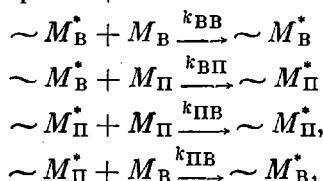


Рис. 4

Рис. 3. Определение констант сополимеризации пропилена и винилциклогексана

Рис. 4. Определение элементарной константы скорости роста k_{pp}

случая совместной полимеризации пропилена и винилциклогексана. При совместной полимеризации двух мономеров возможно по крайней мере четыре элементарных акта роста цепи



где M_B и M_{Π} — винилциклогексан и пропилен соответственно; k_{pp} — константа скорости роста цепи при гомополимеризации пропилена на катализитической системе $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$. В первом приближении можно принять, что величина k_{pp} при сополимеризации пропилена и винилциклогексана равна величине k_{pp}' при гомополимеризации пропилена в растворе n -гептана. Величина k_{pp}' была определена по кинетическим данным, полученным для полимеризации пропилена в растворе n -гептана. Значение эффективной константы скорости гомополимеризации пропилена в среде n -гептана в начальный период времени составляет

$$k_{pp}^{eff} = k_{pp} \cdot c_{\Pi}^* = 45 \cdot 10^{-3} \text{ л/г } TiCl_3 \cdot \text{мин},$$

где c_{Π}^* — концентрация активных центров (АЦ) для катализитической системы $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$; принимая ее равной $1,9 \cdot 10^{-2}$ моль АЦ на моль $TiCl_3$ [17], определяем величину элементарной константы скорости роста $k_{pp} = 6,1 \text{ л/моль \cdot сек}$. Тогда $k_{pp}' = 0,080 \text{ л/моль \cdot сек}$.

Значения констант скоростей k_{BB} и $k_{B\Pi}$ были определены из кинетических данных по скорости поглощения пропилена в процессе сополимеризации, которую можно выразить следующим уравнением:

$$w_{\Pi}^* = k_{pp} \cdot c_{\Pi}^* [\Pi] + k_{B\Pi} \cdot c_B^* \cdot [\Pi], \quad (I)$$

* Экспериментально w_{Π} определяли по количеству поглощенного пропилена за первые 20 мин. опыта (см. рис. 1), когда поглощение пропилена во времени протекало линейно.

где $c_{\text{П}}^*$ и $c_{\text{В}}^*$ — концентрации растущих полимерных цепей с пропиленовыми и винилциклогексановыми конечными звеньями соответственно.

Если допустить, что число активных центров N_0 на начальных стадиях процесса сополимеризации остается неизменным $N_0 = c_{\text{П}}^* + c_{\text{В}}^* = \text{const}$, то из условий стационарности для активных центров сополимеризации следует

$$k_{\text{ПВ}} \cdot c_{\text{П}}^* \cdot [\text{B}] = k_{\text{ВП}} \cdot c_{\text{В}}^* \cdot [\Pi].$$

Правомерность этого допущения основана на том, что в проведенных опытах концентрация пропилен изменялась незначительно, а концентрация винилциклогексана сохранялась неизменной. Тогда концентрация активных центров

$$c_{\text{П}}^* = N_0 / \left[1 + \frac{[\text{B}]}{[\Pi]} \frac{k_{\text{ПВ}}}{k_{\text{ВП}}} \right] \quad (2)$$

$$c_{\text{В}}^* = N_0 - c_{\text{П}}^* = N_0 \frac{[\Pi]/[\text{B}] k_{\text{ПВ}}/k_{\text{ВП}}}{1 + [\text{B}]/[\Pi] 1/r_2} \quad (3)$$

Подставляя (2) и (3) в уравнение (1) и преобразуя, получаем

$$\frac{1}{w_{\text{П}}} = \frac{1}{k_{\text{ПП}} N_0 [\Pi]} \cdot \frac{1 + [\text{B}]/[\Pi] k_{\text{ПВ}}/k_{\text{ВП}}}{1 + [\text{B}]/[\Pi] \cdot 1/r_2} \quad (4)$$

Так как $N_0 = c_{\text{TiCl}_3} \cdot s_0 \cdot c^*$, где c_{TiCl_3} — концентрация, $\text{г}/\text{л}$; s_0 — величина удельной поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$; c^* — концентрация активных центров, $\text{моль}/\text{л}$, то подставив значение N_0 в уравнение (4), получим

$$\frac{c_{\text{TiCl}_3} [\Pi]}{w_{\text{П}}} = \frac{1}{k_{\text{ПП}} \cdot s_0 \cdot c^*} \cdot \frac{1 + ([\text{B}]/[\Pi]) \cdot (k_{\text{ПВ}}/k_{\text{ВП}})}{1 + ([\text{B}]/[\Pi]) \cdot (1/r_2)} \quad (5)$$

Поскольку $w_{\text{П}} / c_{\text{TiCl}_3} [\Pi]$ — эффективная константа скорости поглощения пропилен в процессе сополимеризации $k_{\text{ПП}}^{\text{эфф}}$, а $k_{\text{ПП}} \cdot s_0 \cdot c^*$ — эффективная константа скорости гомополимеризации пропилена $k_{\text{ГП}}^{\text{эфф}}$, то уравнение (5) после соответствующих преобразований принимает следующий вид:

$$\frac{k_{\text{ГП}}^{\text{эфф}}}{k_{\text{ГП}}^{\text{эфф}} - k_{\text{ПП}}^{\text{эфф}}} = \frac{1}{k_{\text{ПВ}}/k_{\text{ВП}} - 1/r_2} \cdot \frac{[\Pi]}{[\text{B}]} \cdot \frac{k_{\text{ПВ}}/k_{\text{ВП}}}{k_{\text{ПВ}}/k_{\text{ВП}} - 1/r_2} \quad (6)$$

По тангенсу угла наклона прямой в координатах $k_{\text{ГП}}^{\text{эфф}} / k_{\text{ПП}}^{\text{эфф}} - k_{\text{ПП}}^{\text{эфф}}$ · $[\Pi]/[\text{B}]$ определяем величину $1 / (k_{\text{ПВ}}/k_{\text{ВП}}) - (1/r_2)$ (рис. 4). Так как значения $k_{\text{ПВ}}$ и r_2 известны, вычислили константу $k_{\text{ВП}}$, которая оказалась равной $0,45 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$. Абсолютную константу скорости гомополимеризации винилциклогексана определили из соотношения $k_{\text{ВВ}} = r_1$, $k_{\text{ВП}} = 0,0221 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$.

Ниже приведены значения констант скоростей роста при сополимеризации пропилена и винилциклогексана на комплексном катализаторе $\text{TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$: $r_1 = 0,049 + 0,005$; $r = 80 \pm 5$; $k_{\text{ПП}} = 6,1$; $k_{\text{ПВ}} = 0,08$; $k_{\text{ВВ}} = 0,0221$; $k_{\text{ВП}} = 0,45 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$.

Совокупность данных по сополимеризации винилциклогексана с пропиленом и гомополимеризации винилциклогексана в блоке позволила оценить число активных центров для случая гомополимеризации винилциклогексана в описанных условиях.

Так как $k_{\text{вв}}^{\text{эфф}} = k_{\text{вв}} c_{\text{в}}^*$, где $k_{\text{вв}}^{\text{эфф}}$ — эффективная константа гомополимеризации винилциклогексана ($\text{л/г}\cdot\text{мин}$), величина $k_{\text{вв}}^{\text{эфф}}$ была определена экспериментально и для данного случая составляла $0,045 \cdot 10^{-3} \text{ л/г}\cdot\text{мин}$. Таким образом $c_{\text{в}}^* = k_{\text{вв}}^{\text{эфф}} / k_{\text{вв}} = 5,25 \cdot 10^{-3}$ моль АЦ на моль TiCl_3 .

Итак, в случае гомополимеризации винилциклогексана концентрация активных центров примерно в 3,6 раза ниже, чем при гомополимеризации пропилена ($19 \cdot 10^{-3}$ моль АЦ на моль TiCl_3).

Полученные сополимеры обладают хорошей растворимостью в циклогексане (до 90%), кипящем гептане (до 70%) и кипящем эфире (до 40%). С ростом содержания пропилена в сополимере растворимость несколько падает (см. таблицу). Следует отметить, что гомополимеры — полипропилен и поливинилциклогексан, синтезированные в аналогичных условиях, плохо растворяются в кипящем эфире (5%), кипящем *n*-гептане (10%) и циклогексане (10%) и растворяются в декалине при 135°.

Характеристическая вязкость сополимеров колеблется от 0,5 до 1,30 дл/г и возрастает с увеличением содержания пропилена в сополимере.

Повышенная растворимость продуктов сополимеризации по сравнению с растворимостью гомополимеров свидетельствует об образовании истинных сополимеров. Однако значение величины произведения констант сополимеризации $r_1 r_2 = 3,9$ дает основание предполагать наличие определенной тенденции к возникновению блочных структур.

В пользу справедливости этого предположения говорят данные ИК-спектроскопии, а также данные по ДТА сополимеров, приведенные на рис. 5 и в таблице. На термограммах плавления сополимеров регистрируются пики плавления в области температур 150–156°, относящиеся к пропиленовым блокам, способным к кристаллизации. Температура плавления монотонно падает по мере уменьшения содержания пропилена в сополимере. Доля вещества, плавящегося в этой точке, по отношению ко всему количеству сополимера, если судить по теплоте плавления (рис. 5) заметно падает по мере уменьшения содержания пропилена в сополимере. Пика плавления винилциклогексанового блока, который можно было бы ожидать для сополимера состава, близкого к 1:1, не наблюдается, очевидно, ввиду низкой степени кристалличности гомополимера винилциклогексана, а также ввиду наличия процессов деструкции при температурах, близких к 370°.

Температуры плавления полученных сополимеров целесообразно сопоставить с температурами плавления хаотически построенных сополимеров, рассчитанными по формуле Флори [20] $1/T_{\text{пл}} - 1/T^{\circ}_{\text{пл}} = (-R/\Delta H_u) \ln P$, где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления сополимера; $T^{\circ}_{\text{пл}}$ — температура плавления гомополимера; ΔH_u — теплота плавления в расчете на одно кристаллизующееся мономерное звено; P — вероятность образования сплошных последовательностей звеньев.

Для статистических сополимеров $P = C_x$ — мольной доле данных звеньев в сополимере. Подобные расчеты для плавления пропиленовых блоков в сополимере ($T^{\circ}_{\text{пл}} = 170^\circ$, $\Delta H_u = 2370 \text{ кал/моль}$ [21]) свидетельствуют о резком падении температуры плавления звеньев в хаотически построенном сополимере по мере уменьшения содержания пропилена: при $[m_a] = 0,9$, $T_{\text{пл}} = 155^\circ$; при $[m_a] = 0,8$, $T_{\text{пл}} = 135^\circ$; при $[m_a] = 0,7$, $T_{\text{пл}} = 120^\circ$.

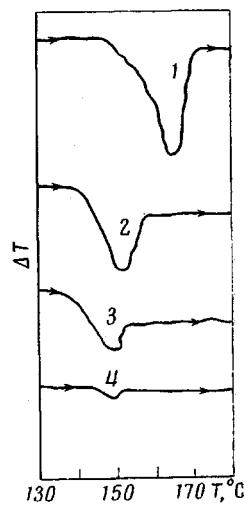


Рис. 5. Термограммы плавления полипропилена (1) и статистических сополимеров пропилена и винилциклогексана, содержащих 85 (2), 70 (3) и 55 мол. % (4) пропилена

Реальное уменьшение температуры плавления пропиленовых блоков в сополимере существенно замедленно по сравнению с ожидаемым для хаотически построенных сополимеров (см. таблицу), что также указывает на наличие элементов блочной структуры, при котором $P > C_x$ [22].

Выводы

1. Изучена совместная полимеризация пропилена и винилциклогексана на катализитической системе $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$.
2. Определены константы сополимеризации $r_1 = 0,049$ (винилциклогексан) и $r_2 = 80,0$.
3. Оценены значения элементарных констант роста цепи при сополимеризации пропилена и винилциклогексана, а также число активных центров при гомополимеризации винилциклогексана.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
13 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Bucci, T. Simonazzi, J. Polymer Sci., C7, 203, 1964.
2. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A9, 1374, 1967.
3. H. W. Coover, L. McConnel, F. B. Joyner, R. F. Slonaker, R. L. Combs, J. Polymer Sci., A1, 2563, 1966.
4. К. С. Минскер, Р. П. Черновская, А. С. Захарова, Высокомолек. соед., 5, 1627, 1963.
5. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, И. З. Шапиро, Высокомолек. соед., 4, 1833, 1962.
6. J. Najaishi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 66, 1350, 1963.
7. J. Najaishi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 66, 1356, 1963.
8. А. Данкович, Ю. В. Киссин, Высокомолек. соед., B12, 802, 1970.
9. С. М. Межиковский, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A9, 1243, 1967.
10. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, Изд-во иностр. лит., 1948.
11. R. Bertolacini, J. E. Barne, Analyt. Chem., 29, 281, 1957.
12. F. A. Keidel, Analyt. Chem., 31, 2043, 1959.
13. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1953, стр. 260.
14. Ф. Даниельс, Р. Альберти, Физическая химия, изд-во «Высшая школа», 1967, стр. 171.
15. A. D. Count, J. Polymer Sci., C4, 49, 1963.
16. M. Fine man, D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.
17. H. Schnecko, W. Dost, W. Kergn, Makromolek. Chem., 121, 159, 1969.
18. Васон Ке, J. Polymer Sci., 61, 171, 1962.
19. В. И. Клейнер, Диссертация, 1970.
20. P. I. Flory, Trans. Faraday Soc., 51, 848, 1955.
21. J. P. Schaeffgen, J. Polymer Sci., 38, 549, 1959.
22. Л. Манделькирн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 87.

KINETIC REGULARITIES OF THE COPOLYMERIZATION OF PROPYLENE AND VINYL CYCLOHEXANE WITH THE CATALYTIC SYSTEM $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$

F. I. Yakobson, V. V. Amerik, D. V. Ivanyukov, V. F. Petrova,
Yu. V. Kissin, B. A. Krentsel

Summary

The copolymerization of propylene and vinylcyclohexane with a complex catalyst $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$ has been studied. The copolymerization constants have been determined for propylene ($r_2 = 80$) and vinylcyclohexane ($r_1 = 0,049$). The elementary constants of chain propagation have been estimated for copolymerization of propylene and vinylcyclohexane as well as the number of active sites for homopolymerization of vinylcyclohexane.