

УДК 541.64:678-13:678.742

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА В СИСТЕМАХ
С УЧАСТИЕМ ОКСИТРИХЛОРИДА ВАНАДИЯ
И АЛКИЛГАЛОГЕНИДА АЛЮМИНИЯ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕТРАГИДРОФУРАНОМ

B. N. Караваев, K. C. Минскер

В настоящем времени в литературе имеется ряд работ [1—7], посвященных вопросу полимеризации винильных мономеров под действием катализаторов Циглера — Натта, модифицированных электронодонорными соединениями D. В зависимости от соотношения и количества компонент катализатора $\text{MeX}_n - \text{R}_{3-m}\text{AlCl}_m - \text{D}$, а также условий проведения реакции представляется возможность изменять кинетические параметры процесса и некоторые свойства образующихся полимерных продуктов.

Однако подобные исследования до сих пор касались практически изучения влияния электронодонорных добавок на гомополимеризацию олефиновых углеводородов — этилена, пропилена и др.

В этой связи нам представлялось интересным изучить на примере тетрагидрофурана (ТГФ) влияние электронодонорных соединений на процесс сополимеризации этилена и пропилена с получением аморфных сополимеров под действием комплексных катализаторов. На эту тему имеются лишь патентные сообщения [8], в которых указывается возможность использования стехиометрических каталитических систем $\text{VOCl}_3 \cdot \text{TGF}$ и $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{Py}$ (Py — пиридин) в сочетании с RAlCl_2 , R_2AlCl .

Выбор в качестве модифицирующей добавки ТГФ обусловлен двумя обстоятельствами:

1) выяснением общности явления регулирования свойств каталитических систем Циглера — Натта в реакциях гомо- и сополимеризации олефиновых углеводородов; 2) выяснением некоторых аспектов механизма полимеризации в системах с участием катализаторов Циглера — Натта. В случае проявления системой определенной катионной активности следовало ожидать возможность образования терполимера за счет присоединения ТГФ с раскрытием цикла, а также изменения состава сополимерного продукта в результате реакции передачи цепи с разрывом, особенно характерной для гетероциклов [9].

Экспериментальная часть

Сополимеризацию этилена и пропилена (скорость подачи смеси мономеров 120—140 л/час) проводили в среде *n*-гептана при 0—40° ($\pm 0,5^\circ$) на стеклянной установке проточного типа [10] в реакторе емкостью 500 мл, с соблюдением требований к работам в чистых условиях. ТГФ в реакционную зону вводили до подачи катализатора, а смесь мономеров — перед формированием каталитической системы.

В качестве эталонного растворителя использовали спектральный (УФ-частоты) гептан [11]. Исходные мономеры: этилен (99,9—99,98%) с содержанием примесей: этан — 0,2—0,12%, кислород и ацетиленистые соединения отсутствуют, окись и двуокись углерода — менее 15, серусодержащие соединения — менее 4 м.д.; пропилен (99,5—99,98%) с содержанием примесей: этан — 0,01—0,59 об. %, кислород — менее 4

ацетиленистые соединения и аллени — менее 6, окись и двуокись углерода — менее 15 и серусодержащие соединения — менее 1 м.д. Перед сополимеризацией смесь сополимеров в требуемом соотношении подвергали дополнительной очистке и осушке над KOH, Al_2O_3 и цеолитами марки NaX. В качестве инертного газа использовали аргон с начальным содержанием кислорода менее 20 м.д. и влаги менее 2 мг/л. Аргон подвергали очистке и осушке путем последовательной обработки никель-хромовым катализатором, KOH, Al_2O_3 и NaX. ТГФ (марки TG-L146-59) подвергали тщательной очистке согласно [12] с последующей перегонкой над LiH в токе аргона.

Отбор проб во время сополимеризации из реактора производили шприцем через специальный штуцер. Методика исключала возможность контакта атмосферного кислорода или влаги с реакционной смесью до того, как катализаторный комплекс разрушали спиртом и реакция сополимеризации обрывалась. Состав сополимера определяли методом ИК-спектроскопии, согласно [13]. Молекулярный вес сополимеров определяли вязкиметрическим методом в соответствии с [14].

В качестве катализатора сополимеризации этилена с пропиленом использовали V-Al-комплекс, полученный из хлорокиси ванадия (VOCl_3) и сесквихлорида алюминия (СХА) $\frac{1}{2}\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$.

VOCl_3 (технический) перед употреблением подвергали вакуумной перегонке при $126-127^\circ / 760 \text{ мм}$ и использовали в виде разбавленных растворов в *n*-гептане $(10-50) \cdot 10^{-3} \text{ моль VOCl}_3 / \text{л}$. СХА перегоняли при $64,5-65,5^\circ / 2 \text{ мм}$ и использовали в виде раствора в *n*-гептане $0,6-0,7 \text{ моль СХА / л}$.

Результаты опытов и их обсуждение

При однократном введении комплексного катализатора $\text{VOCl}_3\text{-СХА}$ к предварительно насыщенному раствору мономеров, в присутствии или в отсутствие ТГФ, наблюдались типичные для этих систем [15, 16] зависимости, характеризующие изменение активности катализатора (G , г полимера / моль $\text{VOCl}_3 \cdot \text{мин}$) во времени (t) (рис. 1). Образование активных центров полимеризации происходит очень быстро, практически мгновенно. Данные, представленные на рис. 2, *a*, свидетель-

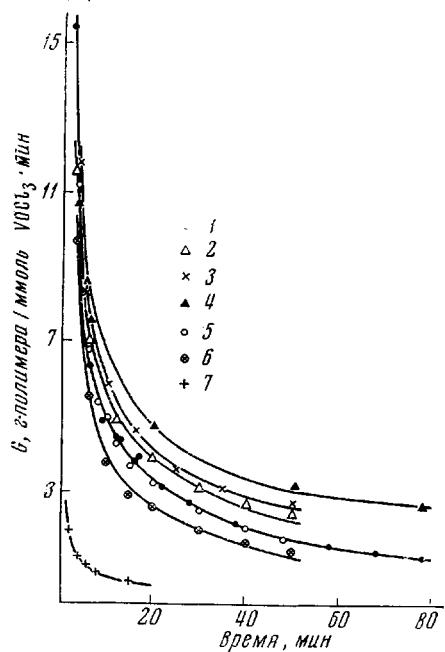


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика сополимеризации этилена и пропилена в зависимости от содержания ТГФ (мольное соотношение ТГФ / VOCl_3) в реакционной смеси:

1 — 0; 2 — 0,05; 3 — 0,10; 4 — 0,15; 5 — 0,5; 6 — 1,0; 7 — 2,0; катализатор $0,23 \cdot 10^{-3}$ моль VOCl_3 и $2,3 \cdot 10^{-3}$ моль $\frac{1}{2}\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ в 1000 мл гептана; количество *n*-гептана 250 мл, 20° , 1 атм; скорость подачи газовой смеси — 120—140 л/ч, час, мольное отношение $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4 = 1,5$

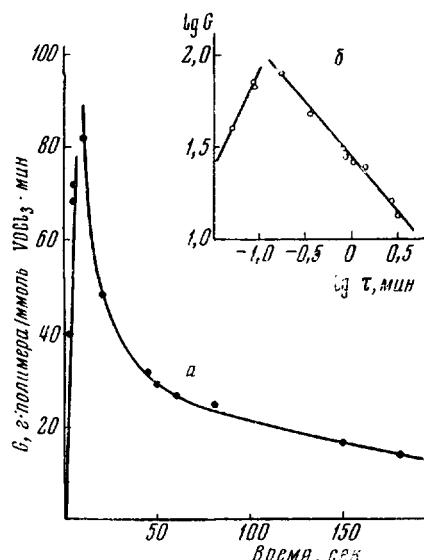


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика сополимеризации этилена и пропилена на бинарном катализитическом комплексе V — Al при 20° в течение первых трех минут (*a*) и ее билогарифмическая анаморфоза (*b*). Здесь и на рис. 3, 4 условия опыта см. рис. 1

ствуют о том, что инициирование протекает с большой скоростью и не лимитирует процесс полимеризации. Максимальная активность катализатора проявляется в интервале 5—10 сек., что соответствует литературным данным [15].

Понижение активности катализатора подчиняется временному закону (рис. 2, б, 3)

$$\lg G = \lg G_0 - K \lg \tau, \quad (1)$$

откуда

$$G = G_0 / \tau^k \quad (2)$$

или в дифференциальной форме

$$dG/d\tau = -KG/\tau \quad (3)$$

Соотношения (1—3) справедливы в любой момент времени, за исключением интервала от $\tau = 0$ до момента равновесия между числом возникающих и прекращающих рост активных центров, равного 5—10 сек.

Таким образом, наблюдаемое изменение активности катализатора во времени в процессе сополимеризации этилена и пропилена в присутствии

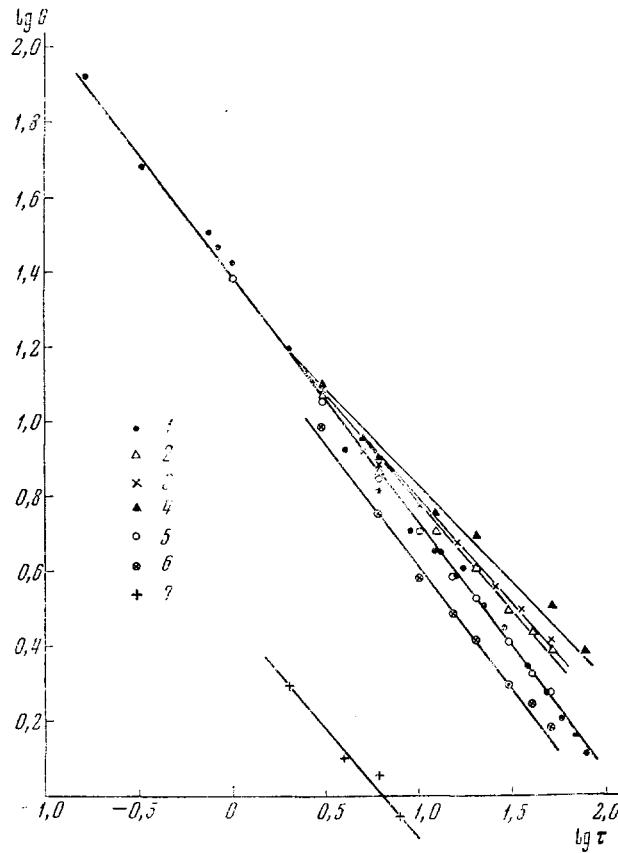


Рис. 3. Изменение активности катализатора в зависимости от содержания ТГФ в реакционной смеси при 20°

или в отсутствие ТГФ совпадает с временным законом понижения активности катализатора VOCl_3 при старении в атмосфере азота [15], т. е., по всей вероятности, в условиях эксперимента активность катализатора падает при восстановлении V (V) до V (II).

Константам уравнений (1—3), по-видимому, можно придать четкий физический смысл: G_0 — максимальная активность катализитического ком-

плекса, г полимера / моль $\text{VOCl}_3 \cdot \text{мин}$, K — константа, характеризующая скорость дезактивации катализитической системы.

Численные значения обеих констант (таблица) определяют активность катализатора и продолжительность жизни активных центров в процессе сополимеризации этилена и пропилена, а следовательно, и брутто-производительность $V - \text{Al}$ -комплексов.

При рассмотрении результатов, приведенных на рис. 1—3 и суммированных в таблице, можно сделать четыре существенных вывода: а) макси-

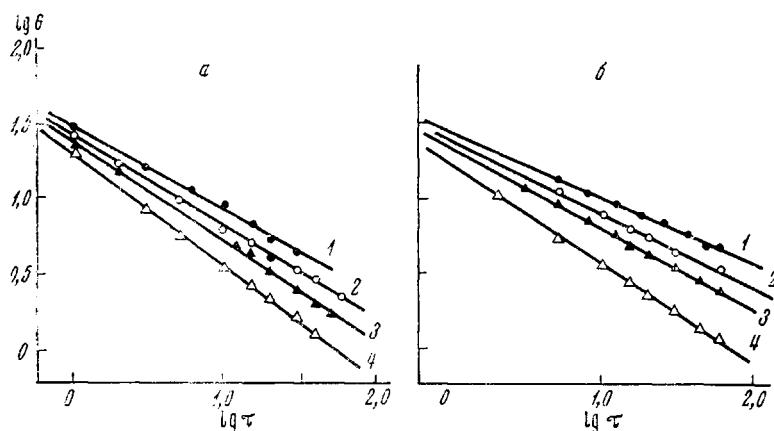


Рис. 4. Изменение активности бинарного комплекса $V - \text{Al}$ (а) и катализатора $\text{VOCl}_3 + \text{CXA} + 0,15 \text{ ТГФ}$ (б) в зависимости от температуры:

1 — 2, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 36°

мальная активность катализитического комплекса не изменяется при варьировании температуры процесса независимо от присутствия или отсутствия модифицирующей добавки в зоне реакции. По-видимому, это связано с тем, что скорость образования активных центров полимеризации намного выше скорости сополимеризации этилена и пропилена и практически не зависит от температуры, по крайней мере в интервале 0—40°; б) константа K , заметно изменяется с температурой (рис. 4). Присутствие модифицирую-

Характеристика процесса сополимеризации этилена и пропилена (1 : 1,5 моль) на катализаторах $\text{VOCl}_3 (0,23 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + \text{CXA} (2,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л})$

ТГФ, моль/моль VOCl_3	Температура, °С	Значения констант		Время понижения катализитической активности катализатора до 5% от начальной θ , мин.	Брутто-выход, A^* сополимерного продукта за время θ , мин. $\frac{\text{г}}{\text{моль/л} \text{VOCl}_3}$	$M \cdot 10^{-5}$	G , моль полимера/моль VOCl_3
		G_0 г сополимера/моль $\text{VOCl}_3 \cdot \text{мин}$	K				
0,15	2	100,0	0,548	26,32	—	—	—
	2	68,0	0,410	166,0	—	—	—
—	10	100,0	0,600	16,0	—	—	—
	10	68,0	0,466	69,0	—	—	—
0,15	20	100,0	0,653	10,7	180	2,845	0,634
	20	81,4	0,582	19,0	258	8,14	0,854
0,05	20	73,2	0,555	24,0	304	3,83	0,793
0,10	20	68,0	0,517	35,4	340	5,97	0,57
0,15	20	100,0	0,653	10,7	180	2,02	0,89
0,50	20	77,6	0,650	11,7	163	1,84	0,90
1,0	20	11,5	0,585	15,8	84	—	—
2,0	20	Полимеризация не идет			—	—	—
8,0	20	100,0	0,736	6,3	—	—	—
0,15	36	68,0	0,635	12,6	—	—	—

* Рассчитано методом графического интегрирования.

щей добавки также оказывает существенное влияние на численное значение K (рис. 3).

На основании полученных данных (таблица, рис. 4) следует, что эффект понижения скорости дезактивации катализитической системы за счет введения в реакционную зону ТГФ тем заметнее, чем ниже температура. Это приводит к увеличению продолжительности жизни активных центров и, тем самым, брутто-производительности катализаторов Циглера — Натта; в) введение ТГФ в реакционную зону оказывает существенное влияние на

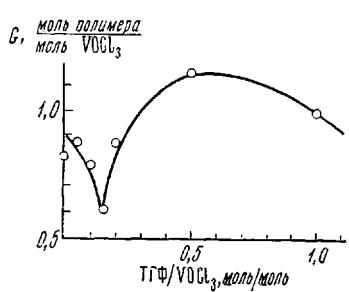


Рис. 5

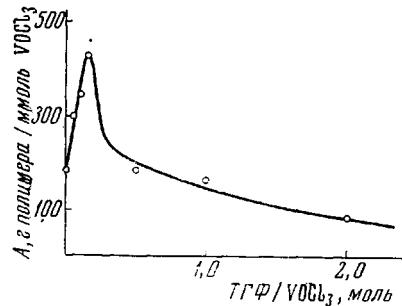


Рис. 6

Рис. 5. Изменение молекулярного веса этилен-пропиленового сополимера в зависимости от содержания ТГФ в реакционной смеси. Здесь и на рис. 6, 7 график построен по данным табл. 1

Рис. 6. Брутто-выход сополимерного продукта A за период θ , мин. при 20° в зависимости от содержания ТГФ в реакционной смеси

молекулярный вес образующегося полимерного продукта (рис. 5). Это явление неоднократно наблюдалось при гомополимеризации низших олефиновых углеводородов на модифицированных нуклеофильными соединениями катализаторах Циглера — Натта [1] и, по-видимому, связано с благоприятным соотношением между скоростями роста и обрыва цепи; г) влияние ТГФ на катализитическую систему проявляется в одновременном изменении обеих констант — G_0 и K (таблица, рис. 3).

Несмотря на некоторое понижение максимальной активности катализатора (G_0) за счет понижения скорости дезактивации катализитической системы, наблюдается общий положительный эффект, приводящий к увеличению выхода полимерного продукта при содержании 0,15 моль ТГФ / моль VOCl₃ (рис. 6).

Дальнейшее увеличение ТГФ ведет к заметному понижению общей активности катализитической системы вплоть до полного ингибирования процесса сополимеризации этилена и пропилена при соотношении ТГФ / VOCl₃ > 4.

Данные на рис. 5 и 6, дают возможность оценить использование катализатора в процессе сополимеризации этилена и пропилена в присутствии ТГФ. Из рис. 7, на котором (с точностью до $\gamma = M_w / M_n$)

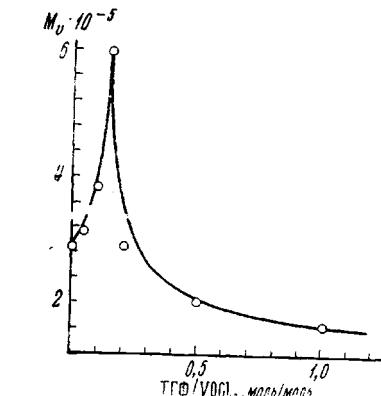


Рис. 7. Зависимость выхода сополимерного продукта G от содержания ТГФ в реакционной смеси

представлена зависимость G (моль полимера / моль VOCl₃) от соотношения ТГФ / VOCl₃, видно, что с увеличением содержания ТГФ в реакционной зоне уменьшается коэффициент использования VOCl₃ в процессе сополимеризации. Увеличение же выхода сополимерного продукта — A , г/моль VOCl₃, при соотношении ТГФ / VOCl₃, равном 0,15 моль/моль, обусловлено лишь тем, что образующийся продукт имеет более высокий молекулярный

вес. Это подтверждает предположение об изменении соотношения между скоростями роста и обрыва цепи при введении ТГФ в реакционную зону.

Результаты анализа ИК-спектров полимеров, полученных в присутствии ТГФ, свидетельствуют о том, что в процессе сополимеризации получается продукт, содержащий в цепи лишь этиленовые и пропиленовые звенья. Оптической полосы, соответствующей связи С—О, что указывало бы на входжение звеньев ТГФ в состав макромолекул, не наблюдалось. Эти же выводы подтверждаются данными по элементарному составу этилен — пропиленового сополимера, приведенному ниже

Соотношение ТГФ моль/VOCl ₃ моль	—	—	—	—	0,5:1	0,5:1	1:1	1:1	2:1	2:1
C, %	85,05	85,96	85,50	85,50	85,70	85,60	85,20	85,50	85,41	85,64
H, %	14,26	14,05	14,50	14,50	14,40	14,20	14,50	14,30	14,39	14,41

Во всех случаях кислорода в сополимерном продукте не было обнаружено.

На основании приведенных данных можно с большей долей вероятности судить о том, что каталитическая система из оксихлорида ванадия и СХА не проявляет катионной активности.

Таким образом, модификация каталитических систем Циглера — Натта нуклеолефильными добавками на примере VOCl₃ + СХА + ТГФ распространяется и на процессы сополимеризации низших олефиновых углеводородов. Подобный способ модификации свойств комплексных катализаторов представляет большие возможности для интенсификации и управления полимеризационными процессами. Это обусловлено повышением стабильности каталитических систем за счет уменьшения скорости дезактивации катализаторов, что, в конечном итоге, определяет брутто-производительность процесса.

Выводы

1. Исследована сополимеризация этилена с пропиленом на каталитической системе VOCl₃ + сесквихлорид алюминия (СХА) в присутствии тетрагидрофурана (ТГФ). Показано, что введение в реакционную зону определенных количеств ТГФ уменьшает скорость дезактивации каталитического комплекса.

2. Установлено, что в интервале мольных соотношений ТГФ / VOCl₃, равных 0—0,15, молекулярный вес сополимера этилена с пропиленом увеличивается с повышением концентрации ТГФ в реакционной зоне.

3. Высказано предположение, что каталитическая система VOCl₃ + СХА не проявляет катионной активности и установлено, что используемый в качестве модифицирующей добавки ТГФ не входит в состав этилен-пропиленового сополимера.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
24 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Л. А. Савельев, Высокомолек. соед., 1, 1961, 1959; 2, 404, 1960.
- K. Vesely, J. Polymer Sci., 34, 46, 1959.
- J. Voog, J. Polymer Sci., 62, 45, 1962; Cl, 237, 1963.
- О. Н. Пирогов, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 7, 491, 1965.
- Г. А. Барацова, Л. Л. Стоцкая, Б. А. Кренцель, Кинетика и катализ, 8, 24, 1967.
- А. Д. Помогайло, П. Е. Матковский, Н. Д. Заворожин, Д. В. Сокольский, Г. А. Бейхольд, Докл. АН СССР, 176, 1347, 1967.
- А. Д. Помогайло, Диссертация, 1970.
- A. G. Fagbwerke Hoechst, Пат. Бельгии 593887, 1959.
- Н. С. Ениколопян, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, изд-во «Наука», 1968, стр. 217.

10. Ю. Облуй, М. Ухнат, М. Новаковска. Высокомолек. соед., 7, 939, 1965.
 11. G. Hesse, H. Schildknecht, Angew. Chemie, 67, 739, 1955.
 12. M. Pester, Angew. Chemie, 63, 122, 1951.
 13. W. E. Smith, R. H. Stoffer, R. B. Hanning. J. Polymer Sci., 61, 39, 1962.
 14. G. Ciampa, Chimica e industria, 41, 984, 1959.
 15. E. Junghans, A. Gumboldt, G. Bier. Makromolek. Chemie, 58, 18, 1962; Сб. Полиэтилен и другие полиолефины, изд-во «Мир», 1964, стр. 136.
 16. А. П. Фирсов, И. Н. Мешкова, Н. Д. Костров, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 8, 1860, 1966.
-

**THE COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE AND PROPYLENE
IN SYSTEMS CONTAINING VANADIUM OXYCHLORIDE
AND AN ALUMINUM ALKYLHALIDE, MODIFIED BY TETRAHYDROFURAN**

V. N. Karasev, K. S. Minsk

Summary

The copolymerization of ethylene and propylene in systems containing vanadium oxychloride and aluminum sesquichloride, modified by tetrahydrofuran is described. The freshly prepared binary V—Al complex is very active; however its activity decreases during copolymerization. The change in catalyst activity with time obeys the law $dG / d\tau = kG / \tau$.

The addition of measured quantities of tetrahydrofuran to the reaction mixture changes the catalytic properties of the complex catalyst. After a certain decrease in the initial catalytic activity, the rate of catalytic deactivation decreases; increasing the life of the propagating centers, increases the gross yield of the copolymer. It was discovered that the molecular weight of the copolymer synthesized using a vanadium oxychloride—aluminum sesquichloride—tetrahydrofuran catalyst is higher, if a binary V—Al complex is used; this takes place because, in the former case, the relation between the rate of propagation and rate of termination is more favourable for chain propagation than in the latter case. IR-spectra as well as elementary analysis of the ethylene-propylene copolymer show that the copolymer contains only ethylene and propylene links. Oxygen was not present in the copolymer. Tetrahydrofuran, which is a nucleophile, gives its pair of free electrons to the binary vanadium oxychloride—aluminum sesquichloride catalyst.
