

УДК 541.64 : 542.952 : 547.313.3

**КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ОЛИГОМЕРОВ ПРОПИЛЕНА  
НА КАТАЛИЗАТОРЕ  $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_2Cl$**

***O. H. Пирогов, Р. Х. Кудашев, [Н. М. Чирков]***

Исследуемая система в соотношении  $Al : Ti = 0,7$  по своим свойствам занимает промежуточное положение между катионными и типично анионными катализаторами. Реакция олигомеризации пропилена внешне напоминает аналогичные процессы на катионных катализаторах Фриделя — Крафтса, но олигомеры содержат винилиденовые двойные связи, которых нет в полимерах пропилена, полученных на катионных катализаторах. Катализаторы Фриделя — Крафтса не активны для полимеризации этилена — мономера, полимеризующегося по анионному механизму, в то время как на изучаемой системе этилен образует высокомолекулярный полимер, а при сополимеризации с пропиленом — жидкие сополимеры [1, 2]. Действительно, в выполненных нами контрольных опытах по сополимеризации этилена в среде конденсированного пропилена были получены олигомерные сополимеры — прозрачные вязкие жидкости с среднечисленным молекулярным весом  $M_n = 480$  и  $1550$  (мольные доли этилена в данных образцах равны  $0,51$  и  $0,73$  соответственно). Продукты реакции являются истинными сополимерами, это подтверждает появление в ИК-спектрах полос поглощения в области  $720$  и  $730\text{ см}^{-1}$ , относящихся к маятниковым колебаниям  $—CH_2—$  в группировках  $(CH_2)_n$ , где  $n > 5$ , и  $—CH_2—CH_2—$ , а также характер изменения спектра при изменении состава сополимера [3]. Образование истинных сополимеров пропилена и этилена свидетельствует о сополимеризации этих мономеров на одних и тех же активных центрах и об анионном характере процесса олигомеризации пропилена.

Задача данного исследования — изучение кинетики олигомеризации пропилена на катализаторе  $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_2Cl$ .

Реакцию проводили в среде жидкого мономера при  $60^\circ$  в установке высокого давления с мешалкой и автоматическим устройством, обеспечивающим постоянство температуры в зоне реакции с точностью  $\pm 0,06$ — $0,07^\circ$  (объем реактора  $0,4\text{ мл}$ , количество  $C_3H_8 = 120\text{ г}$ ). Скорость реакции контролировали во времени по падению давления насыщенной упругости пара пропилена. Подробная методика эксперимента и способ определения глубины превращения опубликованы ранее [1, 5]. Для расчета наблюдаемой константы скорости расхода мономера пользовались уравнением, учитывающим изменение объема в ходе процесса [6]

$$\frac{da}{dT} = k_n q (1 - \alpha) / V_0 (1 - 0,5\alpha), \quad (1)$$

где  $k_n$  — наблюдаемая константа скорости расхода мономера,  $\text{л}/\text{г } TiCl_4 \text{ мин}$ ,  $q$  — навеска  $TiCl_4$ ,  $\alpha$  — глубина превращения,  $V_0$  — объем жидкой фазы до начала реакции; коэффициент  $0,5$  равен отношению плотности жидкого пропилена к плотности олигомера.

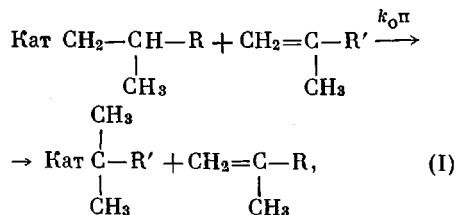
На рисунке показана типичная полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой олигомеризации пропилена на исследуемой системе в среде жидкого мономера. Видно, что изменение скорости реакции во времени не подчиняется мономолекулярному закону. Наблюдаемая константа

скорости  $k_n$  перехода мономера, вычисленная с помощью равенства (1), постепенно уменьшается от  $5,1 \cdot 10^{-3}$  до  $0,97 \cdot 10^{-3}$  л/г  $\text{TiCl}_4$  мин (11 и 230 мин. от начала реакции соответственно) (таблица). Было получено 100 г полимера со среднечисленной степенью полимеризации  $\bar{P}_n = 2,63$  (0,91 моля), а  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}$  было нагружено  $3 \cdot 10^{-3}$  моля. Принимая во внимание гетерогенность данной системы, можно заключить, что на каждом активном центре образовалось, по меньшей мере, 1000 цепочек олигомера. Таким образом, реакция происходит с многократной передачей цепи и практически без обрывов.

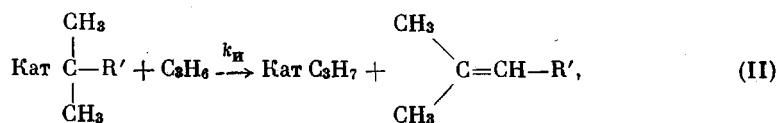
Ранее было установлено, что  $\bar{P}_n$  продукта, образующегося в данный момент времени, в ходе опыта изменяется от  $\sim 10$  до  $\sim 2$ . Причем, это явление не связано со «старением» катализатора [1, 4]. Зависимость вероятности акта роста от глубины превращения с хорошей точностью описывается эмпирическим уравнением [4]

$$x = 0,9(1 - a)$$

Возможны следующие причины понижения во времени наблюдаемой константы скорости расхода мономера: 1) гибель части активных центров вследствие дезактивации катализатора; 2) увеличение во времени доли центров, которые не участвуют в реакции роста цепи. Центры этого типа образуются, как это было показано ранее, в результате передачи цепи к олигомеру

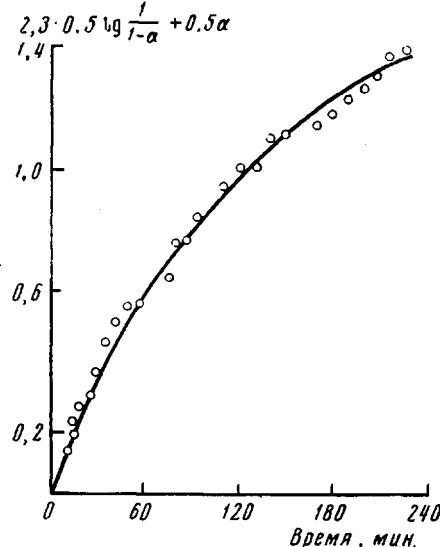


где  $k_{\text{o}}^{\text{п}}$  — константа скорости передачи цепи к полимеру. Взаимодействие мономера с центром такого строения приводит не к росту, а к передаче цепи



где  $k_n$  — константа скорости образования реакционноспособного активного центра. Эту реакцию образования реакционноспособного активного центра назовем реакцией инициирования. В этом случае, если инициирование происходит медленно, в ходе опыта будут накапливаться нереакционноспособные активные центры, что приведет к падению активности катализатора; 3) внедрение первого звена происходит со значительно меньшей константой скорости, чем последующих. В начале реакции, когда  $\bar{P}_n$  достигает 9—10, вклад этой, возможно, медленной стадии в общую скорость процесса сравнительно невелик, а в конце опыта при образовании димера он становится значительным, что и приводит к снижению наблюдаемой константы скорости расхода мономера; 4) изменение в ходе опыта  $\bar{P}_n$ .

Из теории цепных неразветвленных реакций (к этому классу относятся процессы полимеризации и олигомеризации на катализаторах Циглера)



Изменение наблюдаемой константы скорости расхода мономера

с ростом глубины превращения

( $TiCl_4 = 0,802$ ;  $Al(iso-C_4H_9)_2Cl = 0,53$  г;  $60^\circ$ )

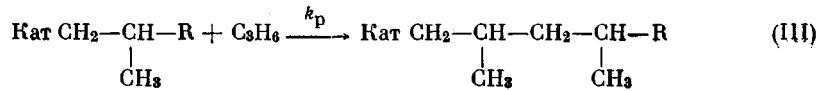
Время, мин.	$\alpha$	$\bar{P}_n$	$\kappa$	$k_H^* \cdot 10^3$	$k_p^{**} \cdot 10^3$
				$\text{г/г } TiCl_4 \text{ мин}$	$\text{г/г } TiCl_4 \text{ мин}$
11	0,196	4,63	0,725	5,1	4,3
15	0,35	3,41	0,585	3,03	3,7
95	0,647	2,47	0,318	2,42	4,22
150	0,77	2,26	0,207	1,70	4,55
230	0,85	2,16	0,135	0,97	3,86

\* Вычислена по наклону касательной в точке, соответствующей определенному моменту времени.

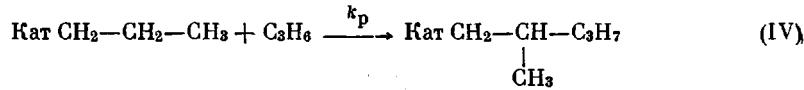
\*\* Определена по уравнению (15).

известно о зависимости скорости от длины кинетической цепи. Однако эта зависимость была выведена для реакций, инициируемых свободными радикалами, и не учитывает специфики катализитических процессов [7].

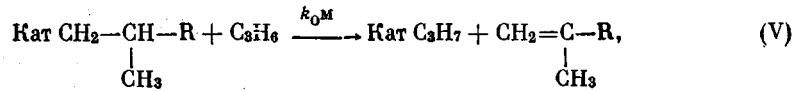
При кинетических расчетах мы пользовались следующими положениями: рост цепи происходит путем внедрения мономера по связи  $M - C$



или

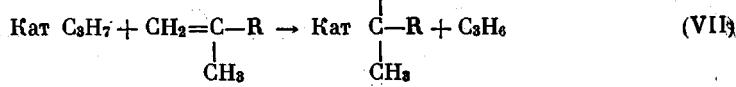
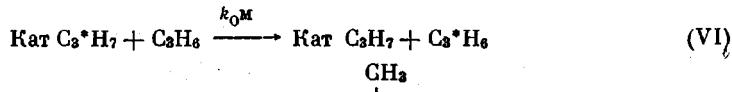


Помимо рассмотренной ранее передачи цепи к олигомеру происходит также передача к мономеру [1]



где  $k_{OM}$ ,  $k_p$  — константа скорости передачи цепи к мономеру и роста цепи соответственно.

Одной из основных особенностей реакции олигомеризации является то, что наряду с актами обрыва растущих цепочек, которые сопровождаются передачей цепи (реакции (I), (V); такие акты в дальнейшем будем называть «реальными» актами передачи), происходит передача и на активных центрах, содержащих одиночную пропильную группу



Эти реакции — присоединение и обрыв первого мономерного звена — не сопровождаются расходом мономера, поэтому условимся называть их «холостыми» актами. Долю таких актов легко определить, используя обычную функцию распределения  $P_r = \kappa^{r-1}(1 - \kappa)$ , нормированную к доле актов роста

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

где  $\kappa = \frac{k_p c_m}{k_p c_m + k_{OM} c_m + k_{OP} c_n}$  ( $P_r$  — вероятность образования полимера, соот-

стоящего из  $r$ -звеньев). Так как в реакциях олигомеризации  $\kappa \ll 1$ , доля таких холостых актов весьма значительна. Наиболее вероятное равновесное распределение растущих молекул олигомера, согласно лемме о растущих цепях, также определяется уравнением (2) [8]. Отсюда следует, что при малых значениях вероятности продолжения цепи в катализаторе всегда имеется значительная стационарная доля активных центров, содержащих только одиночную пропильную группу. Из этого примера качественно видно, что должна быть определенная зависимость скорости катализитической реакции олигомеризации от длины кинетической цепи.

Подводя итоги анализа кинетической схемы, отметим, что в системе имеются центры следующего строения: занятые растущими цепочками, т. е. содержащие два или больше двух мономерных звеньев  $n_p$ ; содержащие только одну пропильную группу  $n_i$  и практически нереакционноспособные, образующиеся после передачи цепи к олигомеру ( $n_n$ ).

Откуда

$$n_0 = n_p + n_i + n_n, \quad (3)$$

где  $n_0$  — общее количество активных центров в катализаторе, полученным из 1 г  $TiCl_4$ . Центры, занятые растущими молекулами олигомера и содержащие только одну пропильную группу, обозначим

$$\bar{n}_p = n_p + n_n. \quad (4)$$

Исходя из условия стационарности для центров  $\bar{n}_p$ , запишем

$$k_i^n \bar{n}_p c_m = k_i(n_0 - \bar{n}_p) c_m, \quad (5)$$

где  $c_n$  и  $c_m$  — концентрации олигомера и мономера соответственно. Решив это равенство относительно  $\bar{n}_p$ , получим  $n_p = n_0 k_i c_m / (k_i c_m + k_0^n c_n)$  или, учитывая, что отношение  $k_i c_m / (k_i c_m + k_0^n c_n)$  равно вероятности акта инициирования  $\kappa$ ,

$$\bar{n}_p = n_0 \kappa. \quad (6)$$

В стационарных условиях число цепочек, оборванных в результате акта передачи, равно количеству вновь образовавшихся растущих молекул олигомера  $k_0^n n_p c_m + k_0^n n_p c_n = k_p (\bar{n}_p - n_p) c_m$

$$n_p = \frac{k_p \bar{n}_p c_m}{k_p c_m + k_0^n c_p + k_0^n c_n} \quad (7)$$

Отношение  $k_p c_m / (k_p c_m + k_0^n c_n + k_0^n c_m) = \kappa$ , поэтому  $n_p = \bar{n}_p \kappa$ . Принимая во внимание равенство (6), получим

$$n_p = n_0 \kappa^2. \quad (8)$$

Следовательно, количество активных центров, на которых происходят реальные акты роста, равно общему числу активных центров, умноженному на произведение вероятностей двух независимых событий — акта инициирования и роста цепи.

В реакциях олигомеризации расход мономера на акты передачи цепи соизмерим с расходом на акты роста. Например, для олигомера с  $\bar{P}_n$ , равной трем, на каждые два акта роста приходится один акт обрыва и передачи цепи.

$$w = \bar{w}_p + \bar{w}_n, \quad (9)$$

где  $\bar{w}_p$  — скорость роста цепи,  $\bar{w}_n$  — наблюдаемая из опытных данных скорость передачи цепи. Из физического смысла понятия  $\bar{P}_n$  следует, что зависимость скорости передачи цепи от скорости роста цепи определяется уравнением

$$w_p / w_n = (\bar{P}_n - 1) = \lambda \quad (10)$$

Этому равенству по своему смыслу соответствует определение — длина кинетической цепи. Действительно, если

$$\bar{P}_n = 2 + \frac{\kappa}{1-\kappa} = \frac{2-\kappa}{1-\kappa} = \sum_2^{\infty} r P_r / \sum_2^{\infty} P_r, \quad (11)$$

то

$$\bar{P}_n - 1 = 1 + \frac{\kappa}{1-\kappa} = \frac{1}{1-\kappa} = \sum_1^{\infty} r P_r / \sum_1^{\infty} P_r = \lambda [1] \quad (12)$$

(при  $\kappa \rightarrow 0$ ,  $\bar{P}_n \rightarrow 2$ , а  $\lambda \rightarrow 1$ ).

Принимая во внимание равенства (8) — (12), получим

$$k_p n_0 \kappa \kappa (2-\kappa) c_m = k_n g c_m \quad (13)$$

Откуда

$$k_p = k_n q / n_0 \kappa \kappa (2-\kappa) = k_n / \kappa \kappa (2-\kappa) \quad (14)$$

( $n_0$ ,  $q$  — по условиям нормировки равны 1 г TiCl<sub>4</sub>). Для анализа кинетических данных предположим, что  $\kappa \approx 1$ ; тогда

$$k_p = \frac{k_n}{\kappa (2-\kappa)} \quad (15)$$

Из таблицы видно, что значения  $k_p$ , приведенные к доле реально работающих активных центров, практически не меняются во времени. Из анализа уравнений (8), (13), (14) следует, что значение константы скорости роста может быть постоянным только в том случае, если  $n_0 = \text{const}$  и  $\kappa = \text{const}$ . Вероятность акта инициирования (реакция II) равна отношению  $\kappa = \frac{k_n c_m}{k_n c_m + k_0^n c_n}$ . В ходе опыта концентрации мономера и агента передачи — олигомера меняются в широких пределах. Поэтому  $\kappa = \text{const}$  только в том случае, если для любого момента времени  $k_n c_m \gg k_0^n c_n$ , тогда действительно  $\kappa \approx 1$ , т. е. ранее сделанное предположение справедливо, и реакция II происходит достаточно быстро.

На основании постоянного во времени значения константы скорости роста, найденной с помощью уравнения (15), можно сделать следующие выводы: 1) общее число активных центров в системе остается постоянным:  $n_0 = n_p + n_i + n_p = \text{const}$ ; 2) равенство значений  $k_p$  в начале ( $\bar{P}_n = 10$ ) и в конце опыта ( $\bar{P}_n = 2$ ) указывает на то, что скорости присоединения второго и последующих звеньев мало отличаются друг от друга. Условие стационарности (5) позволяет также определить значения констант скорости обрыва и передачи цепи

$$\begin{aligned} k_0^n c_m + k_0^n c_n &= k_p \left( \frac{\kappa n_0}{n_p} - 1 \right) c_m \\ \frac{\kappa n_0}{n_p} &= \frac{\bar{n}_p}{n_p} = \frac{1}{\kappa} \\ k_0^n c_m + k_0^n c_p &= k_p c_m \left( \frac{1}{\kappa} - 1 \right) \end{aligned} \quad (16)$$

Константа скорости передачи цепи может быть как угодно меньше константы скорости роста цепи при  $\kappa \rightarrow 1$ , а в реакциях олигомеризации, когда  $\kappa \rightarrow 0$ ,  $k_0 \gg k_p$ . Такой же вывод можно сделать и из анализа уравнения (11). Процессы полимеризации и олигомеризации описываются одними и теми же законами статистики. В то же время, как это следует из уравнения (10), реальная скорость передачи цепи не может быть больше реальной скорости расхода мономера на акты роста. Так, например, в реакции

димеризации на один акт роста приходится один акт передачи. Следовательно, скорость роста практически равна скорости передачи. Однако такое заключение противоречит логическим выводам, вытекающим из уравнений (11) и (16).

Такое кажущееся противоречие между «теорией» и «практикой» объясняется тем, что в действительности при малых значениях вероятности акта роста в знаменателе выражения (10) стоит не истинная скорость передачи, а величина, пропорциональная частоте события — реального акта передачи, т. е. передаче цепи, содержащей не менее двух мономерных звеньев. Наряду с реальными актами передачи на каждом активном центре происходит, как это было показано ранее, большое количество холостых актов, поэтому среднее число актов передачи может быть значительно больше, чем наблюдаемое по количеству образовавшихся цепочек. Для определения истинного количества актов передачи, которые происходят на каждом активном центре за единицу времени, воспользуемся уравнениями (2) и (10). Доля холостых актов, как это следует из уравнения (2), равна  $1 - \kappa$ , а доля реальных актов —  $\kappa$ . Поэтому общее количество актов передачи будет равно

$$k_0^m \kappa n_0 c_m + k_0^n \kappa n_0 c_n = k_p n_0 \bar{P}_n / (\bar{P}_n - 1) \kappa$$

Подставив значение  $\bar{P}_n - 1$  в уравнение (12), получим выражение зависимости между константами скорости роста и передачи цепи, аналогичное выведенному ранее (16)

$$k_0^m c_m + k_0^n c_n = k_p c_m (1/\kappa - 1)$$

В конце опыта при  $a = 0,85$  концентрации мономера и олигомера соответственно равны 3 и 5 моль/л,  $\kappa = 0,135$  (таблица). В работе [1] установлено, что  $k_p / k_0^m = 9,8$ . Эти данные позволяют с помощью равенства (16) оценить значение  $k_0^n$ . Расчет показывает, что  $k_0^n / k_0^m = 37$ . Ранее графически найдено, что отношение этих констант равно 18 [1].  $\bar{P}_n$ , вычисленные с помощью равенства (11) для отношений констант  $k_0^n / k_0^m = 37$  и 18 и указанных выше концентраций реагентов равны 2,16; 2,30 соответственно. Относительная ошибка в определении  $\bar{P}_n$  равна 7%, т. е. практически не превышает ошибок расчета  $\bar{P}_n$  продукта, образующегося в данный момент времени [1, 9].

Нетрудно видеть, что предлагаемые уравнения зависимости скорости реакции олигомеризации от длины кинетической цепи, или, точнее, от вероятности акта роста, справедливы для всех процессов, в которых происходят отмеченные выше «холостые акты». Скорость таких реакций пропорциональна не общему количеству активных центров, а только некоторой доле  $\kappa n_0$ . В том случае, если реакция инициирования происходит быстро, доля реально работающих активных центров будет равна  $\kappa n_0$ . В справедливости этого заключения можно убедиться при анализе следующего примера.

Предположим, что реакция олигомеризации происходит на двух катализаторах с одинаковым количеством активных центров и одной и той же концентрацией мономера. Константы скорости роста цепи в первой и второй системах равны. Основной акт ограничения длины цепи — передача цепи к мономеру (реакции (V) и (VI)), но константы скорости этого акта различны. Вероятность акта продолжения цепи в первой каталитической системе равна 0,1, а во второй — 0,9 (тогда  $\bar{P}_{n_1} = 2,11$ , а  $\bar{P}_{n_2} = 11$ ). Количество активных центров, на которых происходят реальные акты роста, будет равно  $n_0 \kappa$  (уравнение (8)), а скорости расхода мономера, согласно равенству (13), определяются выражениями

$$w_1 = k_p 0,1 n_0 c_m (2 - 0,1), \quad w_2 = k_p 0,9 n_0 c_m (2 - 0,9)$$

При увеличении вероятности акта роста в девять раз (при прочих равных условиях) скорость расхода мономера возрастает только в пять раз,

так как множитель  $(2 - \kappa)$  учитывает увеличение скорости расхода мономера на передачу цепи, которое происходит при понижении  $\bar{P}_n$ .

Мы рассмотрели наиболее простой случай, когда передача к мономеру — основной акт ограничения длины цепи — является в то же время актом образования нового активного центра. Задача несколько усложняется, если реакция инициирования (присоединение первого или второго мономерного звена) происходит медленно, но и это обстоятельство, как было показано ранее, не приводит к каким-либо изменениям в сделанных выводах.

Предложенная зависимость скорости каталитической цепной реакции от вероятности акта роста имеет статистическую природу и справедлива для множества активных центров, на каждом из которых происходит достаточно большое количество актов передачи. Эти условия необходимы для существования равновесного распределения растущих цепочек и, как следствие этого, выполнимости полученных зависимостей.

### Выводы

1. Предложено уравнение зависимости скорости каталитической цепной неразветвленной реакции от вероятности продолжения цепи.
2. Показано, что снижение наблюдаемой константы скорости расхода мономера в ходе опыта при олигомеризации пропилена на катализаторе  $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_2Cl$  обусловлено уменьшением вероятности акта роста.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
1 II 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Ришина, О. Н. Пирогов, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A11, 995, 1969.
2. Пат. США 3068306, 1960.
3. G. Vecsei, T. Simonazzi, J. Polymer Sci., C7, 202, 1964.
4. Л. А. Ришина, О. Н. Пирогов, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A11, 1383, 1969.
5. О. Н. Пирогов, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 5, 633, 1963.
6. В. И. Цветкова, О. Н. Пирогов, Д. М. Лисицын, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 585, 1961.
7. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд-во АН СССР, 1958.
8. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
9. Л. А. Ришина, Диссертация, 1971.

### KINETICS OF FORMATION OF PROPYLENE OLIGOMERS WITH THE CATALYST $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_2Cl$

O. N. Pirogov, R. Kh. Kudashev, N. M. Chirkov

### Summary

An equation of the dependence of a catalyzed unbranched chain reaction on the probability of chain propagation is proposed. It is shown that the decrease in the rate constant of monomer consumption during propylene oligomerization by the catalyst  $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_2Cl$  is due to decreased chain propagation step probability.