

УДК 541.64:547(25+313.2):546.88

**КИНЕТИКА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА  
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ  
 $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  и  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$**

*B. N. Карапасев, K. C. Минскер*

Комплексные катализаторы, приготовленные из алюминийалкилов и соединений переходных металлов в высшем валентном состоянии ( $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  и др.), получили в настоящее время широкое распространение для синтеза высокомолекулярных соединений, в том числе и промышленного назначения. Отличительной особенностью этих катализаторов является нестабильность их во времени.

В литературе имеется небольшое количество работ по исследованию сополимеризации этилена и пропилена на комплексных катализаторах [1—7]. Однако имеющиеся данные не дают возможности выяснить все вопросы, связанные с кинетикой и механизмом протекающих процессов. По крайней мере, из-за сложности реакций взаимодействия исходных компонентов катализатора однозначно неизвестно, как формируется катализическая система, какая форма переходного металла является наиболее активной, чем обусловлено резкое снижение активности катализатора и т. п. Дискутируется вопрос о характере поведения активных центров полимеризации. На основании экспериментальных данных в одном случае считают, что дезактивация активных центров протекает по реакции второго порядка [5, 8—10], однако на примере сополимеризации этилена и пропилена под влиянием  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  наблюдали уменьшение числа активных центров при определенных условиях по мономолекулярному закону [11]. В [12, 13] показано, что мономолекулярный механизм дезактивации комплексных катализаторов, приготовленных на основе переходного металла в высшем валентном состоянии в сочетании с алкилами и алкилгалогенидами алюминия, находится в лучшем соответствии с экспериментальными данными, чем бимолекулярный механизм.

Данная работа посвящена кинетическому изучению процесса сополимеризации этилена и пропилена в присутствии нестационарных катализитических систем на основе сочетаний  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  и  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ .

**Экспериментальная часть**

Изучение кинетики сополимеризации этилена и пропилена проводили на проточной стеклянной установке. Методика эксперимента и квалификация исходных реагентов и растворителя (*n*-гептан) изложены в [7]. Компоненты катализатора использовали в виде разбавленного раствора в *n*-гептане. Концентрацию мономеров в растворе определяли, как описано в [14, 15].

**Результаты и их обсуждение**

**Определение констант реакционной способности этилена и пропилена.** Основные законы сополимеризации мономеров для гомогенной, инициируемой радикалами полимеризации виниловых мономеров [16] можно перенести и на сополимеризацию мономеров, проводимую в присутствии комплексных катализаторов при условии, что эти катализаторы должны быть «гомогенными» в том смысле, что все активные центры обладают одинаковой относительной реакционной способностью [17]. Это условие достигается при использовании катализаторов, приготовленных на основе  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{VCl}_4$  и др. в сочетании с алюминийорганическими соединениями [6, 12].

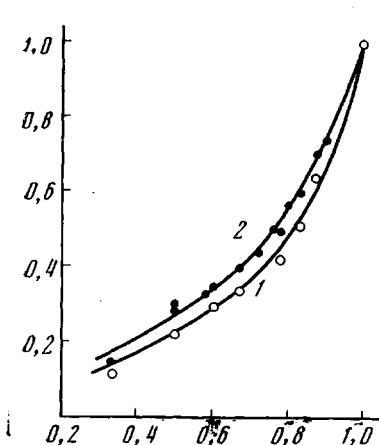


Рис. 1

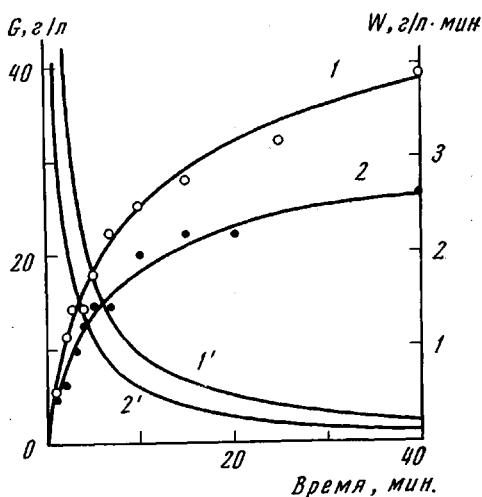


Рис. 2

Рис. 1. Состав этилен-пропиленового сополимера в зависимости от состава газовой смеси мономеров для  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  (1) и для  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$  (2) при  $20^\circ$ . По оси ординат — мольная доля пропилена в сополимере ( $m_2$ ), по оси абсцисс — в газовой смеси ( $M_2$ )

Рис. 2. Кинетика сополимеризации этилена и пропилена на  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  (1, 1') и  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$  (2, 2') при  $20^\circ$ , 1 ата,  $c_{\text{C}_2\text{H}_4} / c_{\text{C}_2\text{H}_6} = 2$ ,  $c_{\text{VOCl}_3} = 2,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $\text{Al}/V = 50$ ,  $\eta$ -гептан (отношения концентраций приведены в расчете на моль)

На рис. 1 представлены экспериментальные данные по составу получаемых продуктов сополимеризации этилена и пропилена в зависимости от состава газовой смеси. Ниже приведены постоянные значения отношения мольных концентраций пропилена и этилена в реакционной смеси ( $F = C_{\text{C}_2\text{H}_6} / C_{\text{C}_2\text{H}_4}$ ) в период сополимеризации и соответствующие значения для сополимеров  $f$  (конверсия мономеров во всех случаях не превышала 10%).

$\text{VOCl}_3$	$F$	6,45	9,7	12,9	22,8	32,1	45,4
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	$f$	0,299	0,429	0,539	0,754	1,04	1,775
$\text{VOCl}_3$	$F$	3,22	6,45	8,9	9,7	12,9	16,6
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	$f$	0,156	0,428	0,493	0,538	0,667	0,785

Используя цифровые данные по известным уравнениям Файнмена — Росса [18] для состава двойных сополимеров, были определены значения констант сополимеризации этилена и пропилена для  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$   $r_1 = 19,6 \pm 0,3$ ;  $r_2 = 0,029 \pm 0,003$ ; для  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$   $r_1 = 18,6 \pm 0,03$ ;  $r_2 = 0,5 \pm 0,003$ . Такие же значения  $r_1$  и  $r_2$  получены при обработке экспериментальных данных по методу Майо — Льюиса.

#### Сополимеризация этилена и пропилена на катализитических комплексах $\text{V} - \text{Al}$

Катализитическая система	$k_{D_1}$	$k_{D_2}$	$W_{0_1}$	$W_{0_2}$	Примечание
	$\text{мин}^{-1}$	$\text{г/л·мин}$			
$\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	0,045	0,360	1,25	5,75	Настоящая работа
$\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	0,048	0,460	0,80	5,00	То же
$\text{VOCl}_3 - \frac{1}{2}\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$	0,049	0,416	—	—	[5]
$\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	0,016	0,123	—	—	[11]
$\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	0,013	0,126	—	—	[13]
$\text{VCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	0,031	0,426	—	—	[19]

**Характер кинетических кривых сополимеризации этилена и пропилена.** Скорость сополимеризации этилена и пропилена для обеих катализитических систем имеет максимальное значение в начальный период (рис. 2, кривые 1', 2'). На основании полученных данных можно сделать вывод, что наибольшей активностью обладают быстрообразующиеся каталитические комплексы, включающие  $\text{VOCl}_3$  и алюминийорганические соединения, а более глубокое их взаимодействие приводит к существенному снижению активности катализаторов. При постоянной температуре и концентрации мономеров в реакционной зоне кинетические кривые сополимеризации этилена и пропилена отражают изменение числа центров роста полимерных цепей. Применив метод графического анализа кинетических кривых, было обнаружено, что для комплексных ванадиевых катализаторов характерно, так же как и в [13], образование нескольких (не менее двух) типов центров роста полимерных цепей, которые подвергаются дезактивации по мономолекулярному закону (рис. 3). Значения констант дезактивации  $k_{d_1}$  и  $k_{d_2}$ , и начальных скоростей сополимеризации этилена  $W_1$  и пропилена  $W_2$  для каждого типа активных центров, рассчитанных по экспериментальным данным, полученным в настоящей работе и в [5, 11, 13, 19], приведены в таблице.

Таким образом, в общем виде для  $i$ -го центра можно записать

$$\ln W_{\tau_i} = \ln W_{0i} - k_{d_i} \tau, \quad (1)$$

тогда

$$W_{\tau_i} = W_{0i} e^{-k_{d_i} \tau} \quad (2)$$

где  $\tau$  — время,  $W_{0i}$  — начальная скорость сополимеризации  $i$ -го мономера;  $W_{\tau_i}$  — текущая скорость сополимеризации мономеров, равная  $k_{p_i}^{\text{соп}}$ ,  $c_m n_{p_i}$ ,  $c_m$  — концентрация данного мономера;  $n_{p_i}$  — концентрация  $i$ -тых активных центров роста цепи.

Кинетическая кривая накопления сополимера для любого вида центров роста цепи будет описываться уравнением

$$dG_i/d\tau = k_{p_i}^{\text{соп}} c_m n_{p_0i} e^{k_{d_i} \tau} \quad (3)$$

или после интегрирования

$$G_i = \frac{k_{p_i}^{\text{соп}} c_m n_{p_0i}}{k_{d_i}} (1 - e^{-k_{d_i} \tau}) \quad (4)$$

Для общего выхода сополимера справедливо соотношение

$$G = \sum_i G_i = \sum_i \frac{k_{p_i}^{\text{соп}} c_m n_{p_0i}}{k_{d_i}} (1 - e^{-k_{d_i} \tau}), \quad (5)$$

где  $n_{p_0i}$  — начальная концентрация активных центров.

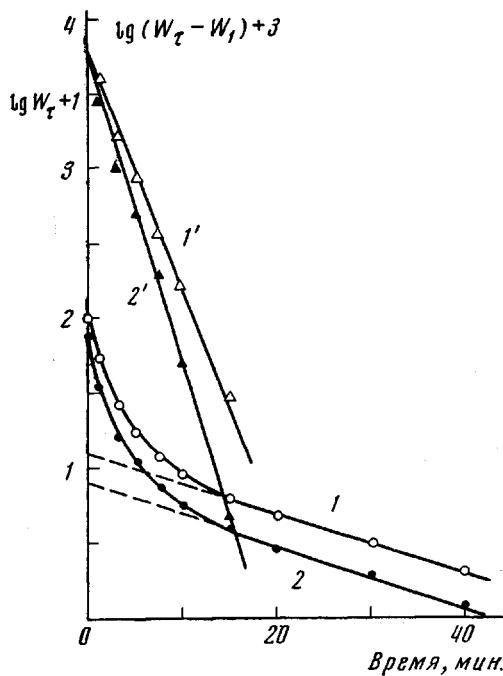


Рис. 3. Изменение скорости сополимеризации  $W_t$  мономеров в координатах  $\lg W_t$  — время (1, 2);  $\lg (W_t - W_1)$  — время (1', 2') для  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  (1, 1') и  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  (2, 2')

Практически полное совмещение экспериментальных данных с расчетной кинетической кривой (рис. 2, кривые 1, 2) свидетельствует о справедливости принятой математической модели процесса. Таким образом, наблюдавшиеся закономерности, по-видимому, связаны с образованием катализических центров смешанного характера, гибнущих по мономолекулярному закону, т. е. при полимеризации олефиновых мономеров в присут-

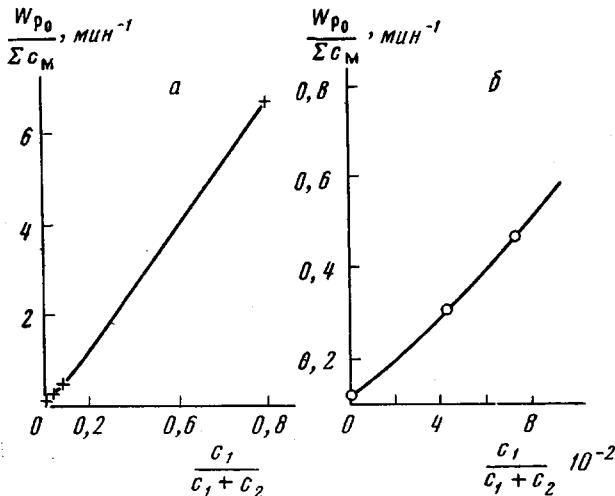


Рис. 4. Зависимость приведенной скорости сополимеризации мономеров от концентрации этилена в жидкой фазе (а, б — см. текст)

ствии катализаторов на основе соединений переходных металлов высшей валентности в сочетании с алюминийорганическими соединениями имеет место поликентровый катализ.

**Влияние соотношения этилен : пропилен на скорость сополимеризации.** Исследование сополимеризации этилена и пропилена в присутствии нестационарных катализитических систем показало существенную зависимость скорости сополимеризации от соотношения мономеров в реакционной среде, а именно, с увеличением доли пропилена уменьшается приведенная скорость процесса  $W_p / \Sigma c_M$ . В начальный период приведенная скорость составила  $6,7 \text{ мин}^{-1}$  при полимеризации этилена,  $0,46$  и  $0,3 \text{ мин}^{-1}$  — при сополимеризации мономерной смеси в соотношении пропилен : этилен =  $= 2,0$  и  $3,6 \text{ моль/л}$  соответственно ( $c_{\text{VOC}_1} = 2,3 \cdot 10^{-4}$ ;  $\text{Al/V} = 50 \text{ моль/л}$ ). Наблюдаемые изменения приведенной скорости, по-видимому, отражают зависимость, существующую между константой скорости роста цепи и отношением этилен : пропилен в реакционной зоне, т. е. она зависит от реакционной способности используемых мономеров.

Действительно, общую скорость сополимеризации двух мономеров можно представить соотношением

$$W_p^{\text{cop}} = k_p^{\text{cop}} \sum c_M n_p = W_1 + W_2, \quad (6)$$

где  $\Sigma c_M$  — суммарная концентрация мономеров ( $c_1 + c_2$ ) в растворе,  $\text{моль/л}$ ,  $n_p$  — общая концентрация центров роста цепи,  $\text{моль/л}$ ;  $W_1$  — скорость внедрения первого мономера (этилена) в цепь;  $W_2$  — скорость внедрения второго мономера (пропилена) в цепь

$$W_1 = k_{11} n_{p_1} c_1 + k_{21} n_{p_2} c_1 \quad (7)$$

$$W_2 = k_{22} n_{p_2} c_2 + k_{12} n_{p_1} c_2 \quad (8)$$

$n_{p_1}$  и  $n_{p_2}$  — концентрация центров роста, имеющих группу этилена и пропилена соответственно, непосредственно связанную с катализитическим комплексом, моль/л.

Из условия стационарности процесса следует

$$k_{21}n_{p_1}c_1 = k_{12}n_{p_1}c_2, \quad (9)$$

откуда

$$n_{p_1} = \frac{n_p^{\text{соп}} k_{21}c_1}{k_{12}c_2 + k_{21}c_1} \quad (10)$$

$$n_{p_2} = \frac{n_p^{\text{соп}} k_{12}c_2}{k_{12}c_2 + k_{21}c_1} \quad (11)$$

Подставляя значения  $n_{p_1}$  и  $n_{p_2}$  в уравнения (7) и (8), а затем и уравнение (6) и решая (6) относительно  $k_p^{\text{соп}}$ , получим

$$k_p^{\text{соп}} = \frac{k_{11}k_{22}(r_1\alpha^2 + 2\alpha + r_2)}{(1 + \alpha)(k_{11}r_2 + k_{22}r_1\alpha)}, \quad (12)$$

где  $\alpha = c_1 / c_2$ . Как видно из уравнения (12), суммарная константа роста действительно зависит от  $k_{11}$ ,  $k_{22}$ ,  $r_1$ ,  $r_2$  и  $\alpha$ .

Используя экспериментальные данные, с помощью уравнения (12) можно определить значение приведенной скорости для полимеризации пропилена. Она составляет величину, равную  $0,125 \text{ мин}^{-1}$  при  $20^\circ$ . Значения приведенной скорости присоединения этилена к пропиленовому звену ( $k_{21}n_{p_0}$ ) и пропилена к этиленовому концу растущей полимерной цепи ( $k_{12}n_{p_0}$ ) рассчитывали из выражений  $r_1 = k_{11} / k_{12}$  и  $r_2 = k_{22} / k_{21}$ . Для катализитической системы  $\text{VOCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlCl}_2$  при температуре  $20^\circ$   $k_{11}n_{p_0} = 6,7$ ;  $k_{21}n_{p_0} = 2,5$ ;  $k_{12}n_{p_0} = 0,36$ ;  $k_{22}n_{p_0} = 0,125 \text{ мин}^{-1}$ .

Как видно, константа скорости полимеризации пропилена в 50–60 раз ниже константы скорости полимеризации этилена, приведенной к одной и той же концентрации мономеров.

По уравнению (12) были рассчитаны значения  $k_p^{\text{соп}}n_{p_0}$ , равные  $W_{p_0} / \Sigma c_m$  для сополимеризации этилена и пропилена в присутствии  $\text{VOCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlCl}_2$  в зависимости от концентрации этилена в жидкой фазе, отнесенной к общей концентрации мономеров в растворе (рис. 4). Значение константы скорости роста полимерной цепи возрастает почти пропорционально увеличению содержания этилена в реакционной зоне, особенно при больших значениях содержания этилена в жидкой фазе (рис. 4, а). Это согласуется с данными работ [2, 5]. Для смесей с большим содержанием пропилена (рис. 4, б) наблюдается отклонение от линейной зависимости; сопоставление расчетных и экспериментальных данных при этом удовлетворительно согласуется.

## Выводы

1. Для сополимеризации этилена с пропиленом на катализитической системе  $\text{VOCl}_3$  в сочетании с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  или  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$  определены значения констант скоростей дезактивации центров роста полимерных цепей, исходя из предположения о смешанном характере катализитических систем — два типа активных центров, гибнущих по мономолекулярному закону.

2. Константы сополимеризации этилена и пропилена составляют: для  $\text{VOCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$   $r_1 = 19,6 \pm 0,3$ ;  $r_2 = 0,029 \pm 0,003$ ; для  $\text{VOCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$   $r_1 = 18,6 \pm 0,3$ ;  $r_2 = 0,05 \pm 0,003$ .

3. Предложено уравнение для расчета константы скорости роста полимерной цепи в процессе сополимеризации в зависимости от соотношения и реакционной способности мономеров.

Институт химии  
Башкирского филиала  
АН СССР

Поступила в редакцию  
19 IV 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, D. Fiumani, J. Polymer Sci., **51**, 411, 1961.
2. G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, A. Barbagallo, J. Polymer Sci., **51**, 429, 1961.
3. G. L. Kagarinka, J. J. Smith, W. L. Carrick, J. Polymer Sci., **50**, 143, 1961.
4. G. W. Phillips, W. L. Carrick, J. Amer. Chem. Soc., **84**, 920, 1962.
5. E. Junghanns, A. Gumboldt, G. Bier, Makromolek. Chem., **58**, 18, 1962, Сб. Полиэтилен и другие полиолефины, «Мир», 1964, стр. 136.
6. А. П. Фирсов, И. Н. Мешкова, Н. Д. Кастрюва, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **8**, 1860, 1966.
7. В. Н. Карасев, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., **A13**, 1468, 1971.
8. J. C. W. Chien, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 86, 1959.
9. П. Е. Матковский, Н. Д. Заворожин, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **7**, 1484, 1965; Теоретич. и эксперим. химия, **2**, 196, 1966.
10. W. E. Smith, R. N. Zelmer, J. Polymer Sci., **A1**, 2587, 1963.
11. G. Bier, Angew. Chemie, **73**, 186, 1961. Сб. Химия и технология, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 3.
12. H. N. Friedlander, J. Polymer Sci., **A2**, 3885, 1964.
13. И. Н. Мешкова, И. Л. Дубникова, Е. И. Визен, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **B11**, 489, 1969.
14. А. П. Фирсов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **3**, 1161, 1961.
15. И. Н. Мешкова, Г. М. Бакова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **3**, 1516, 1961.
16. Т. Алфрей, Дж. Бобер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
17. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 225.
18. M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., **5**, 269, 1950.
19. G. Bier, A. Gumboldt, G. Schleitzer, Makromolek. Chem., **58**, 43, 1962.

---

KINETICS OF COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE  
AND PROPYLENE BY THE CATALYTIC SYSTEMS  
 $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  AND  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$

V. N. Karasev, K. S. Minsker

#### Summary

The copolymerization of ethylene and propylene by nonstationary catalytic systems  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  and  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$  is described. The copolymerization constants of ethylene and propylene for the chosen catalytic systems have been determined. An equation relating the dependence of the rate constant of the polymer chain growth on the monomers ratio and reactivity has been deduced. A graphical analysis of the kinetic curves has shown that the complex V-Al catalytic systems can be of mixed nature and consist of two types of the centers of polymer chains growth which decay according to the monomolecular law.