

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XV

1973

№ 6

УДК 541.64:547(313+721)

ПРИРОДА МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ФУРАНА ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА С УЧАСТИЕМ $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$

B. N. Карасев, K. C. Минскер

Сополимеризация этилена и пропилена в присутствии VOCl_3 и алюминийорганических соединений сопровождается резким уменьшением активности катализатора во времени [1–3]. Одним из методов стабилизации каталитических свойств комплексных катализаторов на основе соединений переходных металлов высшей валентности и алюминийорганических соединений является их модификация нуклеофильными соединениями.

Цель данной работы — выяснение природы модифицирующего действия нуклеофильных добавок в полимеризационных процессах с участием нестационарных катализаторов циглеровского типа на примере сополимеризации этилена и пропилена под действием каталитической системы $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ — фуран.

Одновременно изучено влияние исходных компонентов каталитической системы на ход процесса сополимеризации и определена относительная реакционная способность этилена и пропилена на бинарной и модифицированной фураном каталитических системах.

Экспериментальная часть

Сополимеризацию этилена и пропилена проводили на проточной стеклянной установке. Методика эксперимента и квалификация исходных реагентов и растворителя изложены в [3]. Этиалюминийдихлорид (ЭАДХ) синтезирован по [4], соотношение $\text{Al} : \text{Cl} = 1 : 2,04$. Фуран очищали перегонкой в токе аргона над гидридом лития с отбором фракции, кипящей при $31\text{--}32^\circ$, хранили в среде инертного газа в виде разбавленного (10 г/л) гептанового раствора.

Сополимеризацию проводили при $10\text{--}40^\circ$ и парциальном давлении мономеров $0,585\text{--}1 \text{ ата}$. Мольное соотношение ЭАДХ : VOCl_3 составляло от 6 до $100 : 1$; концентрация $\text{VOCl}_3 = 1,15 \cdot 10^{-4}\text{--}4,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$; мольное соотношение фуран : VOCl_3 от 0 до $100 : 1$. Характеристическую вязкость сополимера определяли при 135° в тетраглицине.

ИК-спектры продуктов сополимеризации этилена и пропилена были подобны ИК-спектрам сополимеров, описанных в [5]. Наличие полос поглощения в интервале $720\text{--}750$ и 970 см^{-1} указывало на присутствие в полученных продуктах метиленовых последовательностей ($720\text{--}750 \text{ см}^{-1}$) и пропиленовых блоков (970 см^{-1}) различной длины, что возможно только в случае образования истинных сополимеров.

Результаты и их обсуждение

Влияние концентрации фурана. Из рис. 1, *a* видно, что сополимеризация этилена и пропилена протекает во всем исследуемом диапазоне изменения концентрации фурана в растворе. По мере увеличения соотношения фуран : VOCl_3 до 2 (моли) наблюдается резкое увеличение скорости процесса, выхода сополимерного продукта и его молекулярного веса. Дальнейшее увеличение концентрации фурана существенно не влияло на скорость процесса в сравнении с опытом, когда использовалась бинарная катализи-

ческая система, и лишь при концентрации фурана, превышающей концентрацию VOCl_3 в 15–20 раз, наблюдалось повторное увеличение выхода сополимера и его молекулярного веса.

Как видно из данных рис. 1, а, молекулярный вес продукта растет по мере увеличения выхода полимера за определенный промежуток времени. Интересно отметить, что в отличие от тетрагидрофурана (ТГФ) [3], действие фурана более мягкое, что отличает его от многих других нуклеофильных соединений — модификаторов каталитических систем циглеровского типа.

Принимая во внимание, что время полимеризации во всех опытах одинаково, и допуская, что молекулярно-весовое распределение продукта оста-

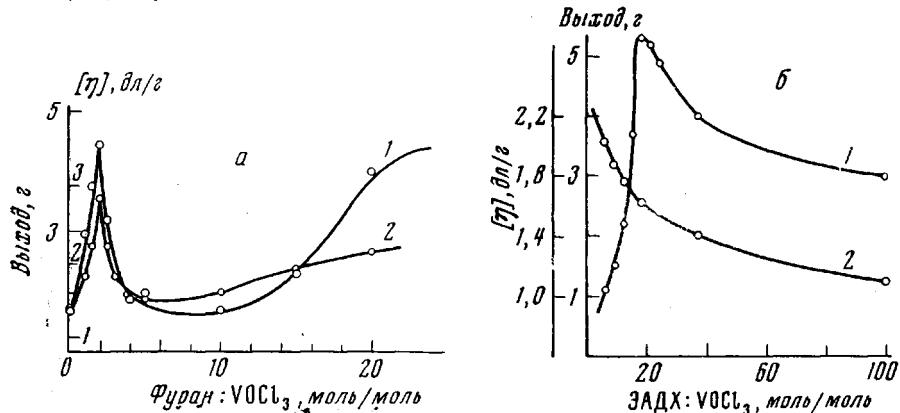


Рис. 1. Влияние на выход сополимера (1) и его характеристическую вязкость (2) при сополимеризации этилена и пропилена мольного отношения фуран : VOCl_3 (а) и ЭАДХ : VOCl_3 (б); 20°, 1 атм, $c_{\text{VOCl}_3} = 2.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, пропилен : этилен-2, н-гептана 250 мл; время полимеризации 20 (а) и 30 мин. (б); ЭАДХ : $\text{VOCl}_3 = 12.4$ (а)

ется постоянным, было рассчитано отношение количества молей образующегося сополимера на один моль VOCl_3 . Это отношение близко к единице и сохраняется во всем диапазоне исследуемых концентраций фурана в реакционной зоне.

Таким образом, каждый активный центр образует одну полимерную цепь. Эффект модификации каталитической системы фураном заключается в увеличении времени жизни активных центров роста цепи и, как следствие, приводит к увеличению выхода сополимера и его молекулярного веса.

Влияние концентрации VOCl_3 . Как следует из рис. 2, выход сополимера за определенный промежуток времени прямо пропорционален концентрации VOCl_3 . При использовании каталитической системы, модифицированной фураном, наблюдается аналогичная зависимость. Выход сополимера, равный нулю при концентрациях $\text{VOCl}_3 3 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, очевидно, связан с протеканием вторичных реакций VOCl_3 или наличием в системе реакционноспособных примесей (что соответствует допустимому уровню очистки мономеров и растворителя, например для воды менее $2 \cdot 10^{-6}$ мол. %).

Таким образом, скорость процесса сополимеризации является величиной первого порядка относительно концентрации катализатора.

Влияние концентрации ЭАДХ. На рис. 1, б приведены экспериментальные данные по сополимеризации этилена и пропилена в зависимости от мольного соотношения ЭАДХ : VOCl_3 при постоянной концентрации VOCl_3 . С увеличением концентрации ЭАДХ наблюдается изменение активности каталитической системы, причем наибольшая активность проявляется при соотношениях ЭАДХ : VOCl_3 , равных 18–20. Подобное явление отмечалось и ранее для сополимеризации этилена и пропилена [6], а также в случае

гомополимеризации этилена [7–9] и пропилена [10] в присутствии катализаторов, приготовленных из растворимых в углеводородах галоидов переходных металлов. Увеличение концентрации ЭАДХ в реакционной зоне приводит к заметному снижению молекулярного веса образующегося сополимера (рис. 1, б).

Это значит, что алюминийорганическое соединение участвует в реакции ограничения растущей цепи.

Влияние концентрации мономеров. На рис. 3 представлены экспериментальные данные по сополимеризации этилена и пропилена при разных

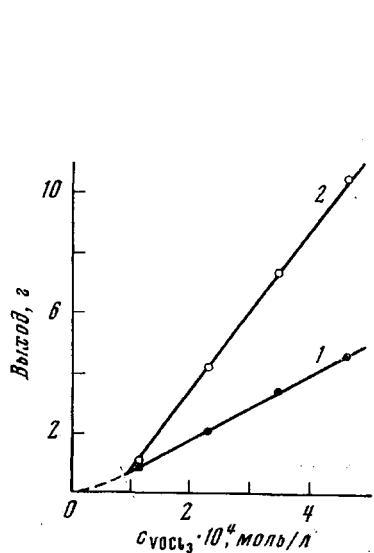


Рис. 2

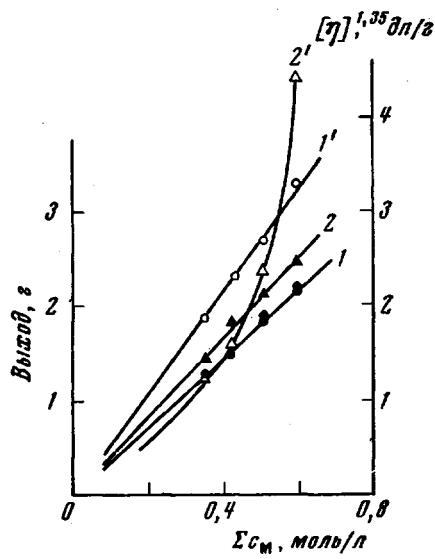


Рис. 3

Рис. 2. Влияние концентрации $VOCl_3$ на выход продукта сополимеризации этилена и пропилена, система $VOCl_3 - AlRCl_2$ (1), $VOCl_3 - AlRCl_2$ — фуран (2). Условия те же, что на рис. 1, б

Рис. 3. Влияние концентрации мономеров в жидкой фазе на выход сополимера (1, 1') и характеристическую вязкость (2, 2') сополимера, полученного в присутствии $VOCl_3$ — ЭАДХ и $VOCl_3$ — ЭАДХ — фуран соответственно; 20°, $c_{VOCl_3} = 2,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; ЭАДХ : $VACl_3 = 12,4$; $C_3H_6 : C_2H_4 = 3,6$; время полимеризации — 30 мин.; n -гептан — 250 мл; $\Sigma c_M = 0,53$ моль/л

концентрациях мономеров в жидкой фазе. Для определения концентрации мономеров в n -гептане использовали выражения [11, 12].

$$c_{C_2H_4} = 2,72 \cdot 10^{-3} \cdot e^{3260/RT} \cdot P_{C_2H_4}, \text{ моль/л} \quad (2)$$

$$c_{C_3H_6} = 1,15 \cdot 10^{-3} \cdot e^{2700/RT} \cdot P_{C_3H_6}, \text{ моль/л}, \quad (3)$$

где $P_{C_2H_4}$ и $P_{C_3H_6}$ — парциальное давление пропилена и этилена в газовой смеси, атм.

Опыты проводили при общем давлении в системе, равном 1 атм, сохраняя постоянным соотношение между мономерами и изменяя их парциальное давление путем разбавления газообразной питающей смеси аргоном. Как видно из рис. 3 (кривые 1, 1'), выход сополимера, полученный за определенный промежуток времени, прямо пропорционален концентрации мономеров в зоне реакции. Таким образом, скорость процесса сополимеризации является величиной первого порядка относительно общей концентрации двух мономеров в растворе, по крайней мере, до концентраций 0,6 моль/л.

Молекулярный вес образующегося сополимера на катализитической системе VOCl_3 — ЭАДХ прямо пропорционален концентрации мономеров, что указывает на отсутствие передачи растущей цепи к мономеру (рис. 3, кривая 2). Подобные зависимости наблюдались, в частности, при полимеризации α -олефинов в присутствии нестабильных гомогенных катализаторов [13]. При использовании модифицированной катализитической системы наблюдается отклонение от указанной зависимости (рис. 3, кривая 2). Можно предположить, что с увеличением концентрации мономеров в растворе будет происходить вытеснение электронодонорного лиганда (фурана) из его

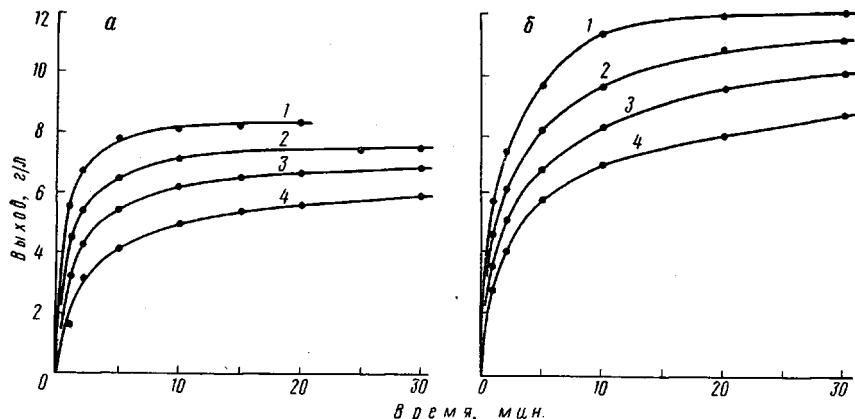


Рис. 4. Влияние температуры на сополимеризацию этилена и пропилена в присутствии катализитических систем $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ (а) и $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2 - \text{фuran}$ (б); температура, $^\circ\text{C}$: -40 (1), 30 (2), 20 (3), 10 (4), $(c_{\text{VOCl}_3} = 2,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, ЭАДХ : $\text{VOCl}_3 = 12,4$; $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{C}_2\text{H}_4 = 3,6$)

комплекса с соединением переходного металла. Фуран может вступать в реакции комплексообразования с агентами ограничения роста цепи и, тем самым, увеличивать время роста макромолекул и молекулярный вес образующегося полимера.

Влияние температуры на скорость сополимеризации и свойства образующегося продукта. Как видно из рис. 4, в области $10 - 40^\circ$ при повышении температуры наблюдается увеличение выхода сополимера *.

Характеристика процесса сополимеризации этилена и пропилена

(20° , 1 ата, $c_{\text{VOCl}_3} = 2,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Катализитическая система	G_0 $\frac{\text{г полимера}}{\text{ммоль } \text{VOCl}_3 \text{ мин}}$	Константа скорости дезактивации	Время сни- жения G до 5% от первоначаль- ного значе- ния, мин.
$\text{VOCl}_3 - \text{СХА}$ [3]	100	0,653	10,7
$\text{VOCl}_3 - \text{СХА} -$ ТГФ [3]	68	0,517	35,4
$\text{VOCl}_3 - \text{ЭАДХ}$	117	0,820	5,5
$\text{VOCl}_3 - \text{ЭАДХ} -$ фуран	117	0,70	8,0

Скорость сополимеризации для начального периода возрастает с повышением температуры, причем ее рост описывается аррениусовой зависимостью. Значение наблюданной энергии активации реакции сополимеризации на бинарной катализитической системе составляет 9,6 ккал/моль,

* Парциальное давление мономеров поддерживали таким образом, чтобы концентрация их в реакционной среде была постоянной.

на модифицированном фураном катализитическом комплексе — 7,7 ккал/моль. С повышением температуры от 10 до 40° молекулярный вес сополимера уменьшается с 115 000 до 79 500. Это изменение молекулярного веса с температурой удовлетворительно описывается аррениусовой зависимостью, причем $E_{M_1} = -2,2$ ккал/моль.

На рис. 5 представлены кинетические данные по сополимеризации мономеров в координатах $w_\tau / w_{10} - \tau$ (где w_τ — скорость сополимеризации в некоторый момент времени τ , w_{10} — скорость при $\tau = 10$ мин.). Характер изменения скорости сополимеризации, а следовательно, и превращения, происходящие в катализитической системе, существенно зависят от температуры.

Относительная реакционная способность этилена и пропилена. Как видно из данных, приведенных на рис. 6, природа используемой модифицирующей добавки не влияет на состав образующихся продуктов сополимеризации. При всех прочих равных условиях содержание пропиленовых блоков в сополимере остается постоянным.

Таким образом, поведение модифицированной фураном катализитической системы VOCl_3 — ЭАДХ в реакции сополимеризации этилена и пропилена подобно поведению бинарного V—Al комплекса. Влияние фурана как модификатора катализитической системы заклю-

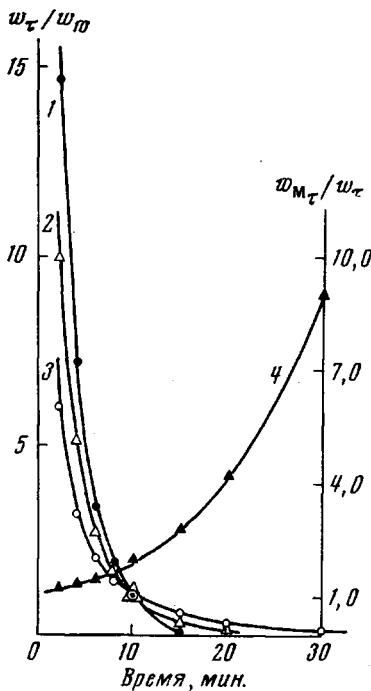


Рис. 5

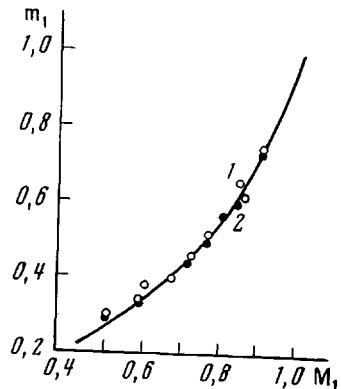


Рис. 6

Рис. 5. Относительное изменение скорости сополимеризации этилена и пропилена во времени на бинарной (1—3) w_τ / w_{10} и модифицированной фураном (4) w_{M_τ} / w_τ катализитических системах VOCl_3 — ЭАДХ при 40 (1), 30 (2), 10 (3) и 20° (4). Условия опытов те же, что и на рис. 3.

Рис. 6. Зависимость состава этилен-пропиленового сополимера m_1 от состава исходной газовой смеси M_1 ; катализитическая система VOCl_3 — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ — фуран (1) и VOCl_3 — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ (2) (20°, $c_{\text{VOCl}_3} = 2,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, ЭАДХ: $\text{VOCl}_3 = 12,4$; 1 ата, $c_{\text{фуран}} = 4,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

чается в уменьшении скорости дезактивации катализатора. На рис. 5 (кривая 4) представлено относительное изменение скоростей сополимеризации этилена и пропилена на рассматриваемых катализаторах при 20°. Как видно, катализитическая система VOCl_3 — ЭАДХ, модифицированная фураном, более стабильна во времени, поэтому в присутствии этого катализатора сополимеризация сопровождается повышенным выходом сополимера и увеличением его молекулярного веса.

Обработка представленных результатов по сополимеризации этилена и пропилена в присутствии VOCl_3 — ЭАДХ и VOCl_3 — ЭАДХ — фуран по уравнению $G = G_0 / \tau^k$, характеризующему изменение активности катализатора во времени, показала, что максимальная активность G_0 рассматриваемых катализитических систем имеет тот же порядок, что и VOCl_3 — сесквихлорид алюминия [3] при всех прочих равных условиях (таблица).

Отличительной особенностью системы VOCl_3 — ЭАДХ является высокое значение константы скорости дезактивации катализатора. Введение фурана в зону реакции в момент образования катализитического комплекса, как и в случае использования ТГФ, обеспечивает снижение скорости дезактивации катализатора и стабилизирует действие катализитической системы, а это, в конечном итоге, благоприятно отражается на брутто-производительности процесса сополимеризации.

Выводы

Модифицирование фураном катализитической системы на основе VOCl_3 и этилалюминийдихлорида (ЭАДХ) при определенных соотношениях приводит к увеличению времени жизни центров роста полимерной цепи, повышению выхода сополимера и его молекулярного веса; при этом состав образующихся продуктов сополимеризации не меняется. Наблюдаемые энергии активации для бинарной и модифицированной фураном катализитической системы VOCl_3 — ЭАДХ равны 9,6 и 7,7 ккал/моль соответственно.

Институт химии Башкирского филиала
АН СССР

Поступила в редакцию
19 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Junghanns, A. Gumboldt, G. Bier, Makromolek. Chem., 58, 18, 1962; Сб. Полиэтилен и другие полиолефины, «Мир», 1964, стр. 126.
2. А. П. Фирсов, И. Н. Мешкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 8, 1860, 1966.
3. В. Н. Карапёев, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., А13, 1468, 1971.
4. A. Grossé, I. Mavity, J. Organ. Chem., 5, 106, 1940.
5. G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, D. Fiumani, J. Polymer Sci., 51, 411, 1961.
6. G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, A. Barbagollo, J. Polymer Sci., 51, 429, 1961.
7. H. N. Friedlander, Industr. and Engng Chem., 49, 1885, 1957.
8. D. B. Ludlum, A. W. Anderson, C. E. Ashby, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1380, 1958.
9. C. E. H. Bawn, J. Polymer Sci., 34, 139, 1959.
10. I. Pasquon, E. Giachetti, L. Giuffre, Chimica e industria, 41, 281, 1959.
11. А. П. Фирсов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1161, 1961.
12. И. Н. Мешкова, Г. М. Бакова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1516, 1961.
13. Н. М. Чирков, Кинетика и катализ, 11, 321, 1970.

NATURE OF THE MODIFYING ACTION OF FURAN IN THE COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE AND PROPYLENE WITH PARTICIPATION OF $\text{VOCl}_3\text{—Al(C}_2\text{H}_5\text{)Cl}_2$

V. N. Karasev, K. S. Minsker

Summary

The copolymerization of ethylene and propylene by a nonstationary catalytic system prepared from VOCl_3 and $\text{Al(C}_2\text{H}_5\text{)Cl}_2$, modified by furan is described. Introduction of furan into the reaction zone modifies the catalytic system. In the presence of a modified catalytic system, the life-time of the active centers of chain propagation increases, which raises the copolymer yield and its molecular weight. The presence of furan in the reaction zone does not affect the composition of the copolymerization products formed. The copolymerization rate of ethylene and propylene varies in direct proportion to the catalyst and monomers concentrations in the reaction zone. The apparent activation energy of chain propagation has been estimated.