

УДК 541.64:547.31.546(621+881)

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОЛЕФИНОВ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕСТАЦИОНАРНЫХ V—Al-КАТАЛИЗАТОРОВ
НА ФОРМИРОВАНИЕ И ДЕЗАКТИВАЦИЮ ЦЕНТРОВ РОСТА
МАКРОМОЛЕКУЛ**

В. Н. Карасев, А. Л. Альбертин, К. С. Минскер

Сополимеризация этилена с пропиленом под действием нестационарных комплексных катализаторов на основе VOCl_3 и хлорпроизводных алюминийорганических соединений протекает на однотипных центрах роста полимерных цепей. В зависимости от условий взаимодействия исходных компонентов катализатора наблюдается образование различных по характеру действия активных центров, дезактивация которых представляет собой сложный многостадийный процесс. Основная доля активных центров гибнет в результате бимолекулярного взаимодействия, константа скорости которого зависит от концентрации в реакционном объеме мономеров и алюминийорганического соединения. Предложен возможный механизм процесса гибели центров роста полимерных цепей.

Поведение нестационарных коллоидно-дисперсных катализаторов Циглера — Натта в условиях гомо- или сополимеризации α -олефинов не имеет однозначного объяснения и продолжает представлять большой научный и практический интерес. В настоящей работе приведены результаты по влиянию на закономерности формирования и дезактивации центров роста полимерных цепей условий проведения сополимеризации этилена с пропиленом в присутствии VOCl_3 с $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ или $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlCl}_2$. Методика и техника эксперимента, качество используемых мономеров и компонентов катализаторов приведены в работе [1].

Характер поведения катализитических систем в отсутствие мономеров. Если в момент формирования катализаторы $\text{VOCl}_3-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ или $\text{VOCl}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ подвергнуть экспозиции при 20° в среде инертного газа, то активность их в сополимеризации снижается во времени менее резко, чем в присутствии мономеров (рис. 1). Очевидно, в зависимости от условий формирования образуются различные активные центры полимеризации. Этот вывод подтверждается данными таблицы.

Взаимодействие компонентов V-Al-катализаторов в отсутствие мономеров приводит к быстрому восстановлению V^{5+} и образованию крупных алгомератов. При смешении VOCl_3 с алюминийорганическим компонентом в присутствии мономеров формируется отличающаяся по характеру действия коллоидно-дисперсная система. Таким образом, отличие активности катализитических систем связано с протеканием различных физических, а возможно и химических [2—5] процессов. Природа активных центров полимеризации, как следует из экспериментальных данных, зависит от условий их формирования (отсутствие или присутствие мономеров), но не зависит от времени старения катализаторов; изменяется только их активность.

Образцы сополимерных продуктов, полученные в условиях, указанных в таблице, фракционировали по химическому составу (метод градиентно-

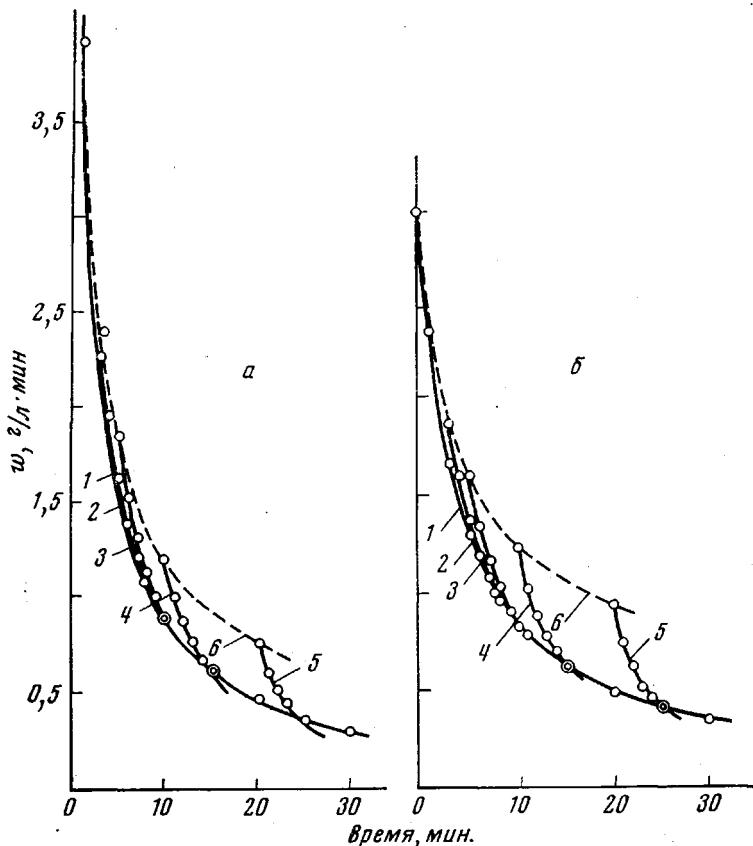


Рис. 1. Влияние процесса старения катализаторов $\text{VOCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ (а) и $\text{VOCl}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ (б) при 20° и 1 ата на скорость сополимеризации этилена с пропиленом в *n*-гептане; $[\text{M}] = 0,53$ моль/л; $[\text{C}_3\text{H}_6] : [\text{C}_2\text{H}_4] = 2$; $[\text{VOCl}_3] = 2,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{Al}] : [\text{V}] = 18$; время старения 0 (1); 3 (2); 5 (3); 10 (4) и 20 мин. (5); 6 — изменение активности катализатора во времени в среде инертного газа

го элюирования [6] смесью *n*-гептан (растворитель) — диметилформамид (осадитель) [7]). Независимо от условий формирования центров роста полимерных цепей, сополимеры обладали достаточно узким композиционным распределением по составу, как видно из данных рис. 2 на примере использования катализитической системы $\text{VOCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$. Эти экспериментальные результаты являются веским аргументом в пользу пред-

**Зависимость состава сополимеров этилена с пропиленом
от времени старения катализаторов $\text{VOCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{AlCl}_{3-n}$
(20° , 1 ата; $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{C}_2\text{H}_4 = 2$; $[\text{VOCl}_3] = 2,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\text{Al} : \text{V} = 18$)**

Время старения катализаторов *, мин.	Содержание эвеньев C_3H_6 в сополимере, мол. %		
	$\text{VOCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X} \times \text{AlCl}$	$\text{VOCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{X} \times \text{AlCl}_{1,5}$	$\text{VOCl}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$
—	40—44	40—44	40—44
1	31—32	33—34	35—36
5	31—32	33—34	35—36
13	—	33—34	—
20	—	33—34	—

* Катализитические системы формировали в отсутствие мономеров.

ствлений об образовании однородных (однотипных) центров роста полимерных цепей, что подтверждается также и кинетическими данными.

Влияние мономеров на процесс дезактивации центров роста полимерных цепей. Анализ кинетических кривых по сополимеризации этилена с пропиленом (рис. 3) свидетельствует о заметном уменьшении скорости дезактивации центров роста полимерных цепей при увеличении концентрации мономеров в реакционной зоне. По данным рис. 3 можно определить численные значения соответствующих констант, а также порядок скорости дезактивации $-dn_{p_\tau}/n_{p_0}d\tau$ (или $-dw_\tau/w_0d\tau$) по концентрации центров роста n_{p_τ}/n_{p_0} (n_{p_τ} , n_{p_0} , w_τ и w_0 — концентрации активных центров роста и скорости полимеризации в момент времени τ и в начале реакции). Дезактивация однотипных центров роста макромолекул во всех случаях протекает одновременно поmono- и бимолекулярному законам (рис. 4) с существенным преобладанием второго в соответствии с уравнением, предложенным в [1]

$$-dn_{p_\tau}/d\tau = k_b n_{p_\tau}^2 + k_m n_{p_\tau} \quad (1)$$

Увеличение концентрации мономеров в реакционном объеме приводит к изменению константы скорости бимолекулярной гибели активных центров k_b и не влияет (в условиях эксперимента) на константу мономолекулярной гибели полимерных цепей k_m ($k_m = 0,006 \text{ мин}^{-1}$).

На основании данных рис. 5 между k_b и суммарной концентрацией мономеров $[M]$ существует линейная зависимость в координатах $1/k_b n_{p_0} - [M]$:

$$\frac{1}{k_b n_{p_0}} = \frac{1}{k^I n_{p_0}} + \frac{k^{II}}{n_{p_0}} [M], \quad (2)$$

откуда

$$k_b = \frac{k^I}{1 + k^I k^{II} [M]}, \quad (3)$$

здесь k^I и k^{II} — параметры уравнения (2).

Таким образом, уравнение для скорости дезактивации однотипных центров роста полимерных цепей можно записать в виде

$$-\frac{dn_{p_\tau}}{d\tau} = \frac{k^I}{1 + k^I k^{II} [M]} \cdot n_{p_\tau}^2 + k_m n_{p_\tau} \quad (4)$$

Влияние компонентов катализатора на процесс дезактивации центров роста макромолекул. На рис. 6 приведены кинетические кривые реакции сополимеризации этилена с пропиленом при $[M] = \text{const}$ в зависимости от концентрации в реакционном объеме VOCl_3 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ (или $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$). Увеличение концентрации каждого из компонентов катализитической системы приводит к возрастанию начальной скорости сополимеризации этилена и пропиленла, что отмечалось и ранее [8–10]. Характерной особенностью здесь является наблюдаемое заметное увеличение скорости дезактивации центров роста полимерных цепей с увеличением концентрации $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ (но не $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$).

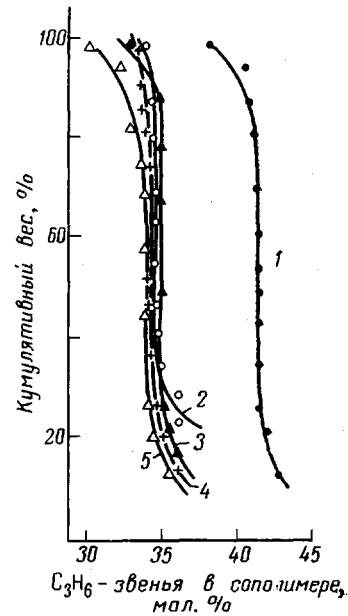


Рис. 2. Кривые интегрального композиционного распределения сополимеров этилена и пропилен при различном времени старения катализатора $\text{VOCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$. Образцы получены на катализаторах, приготовленных в среде мономеров (1) и после старения в атмосфере инертного газа в течение 1 (2); 5 (3); 13 (4) и 20 мин. (5)

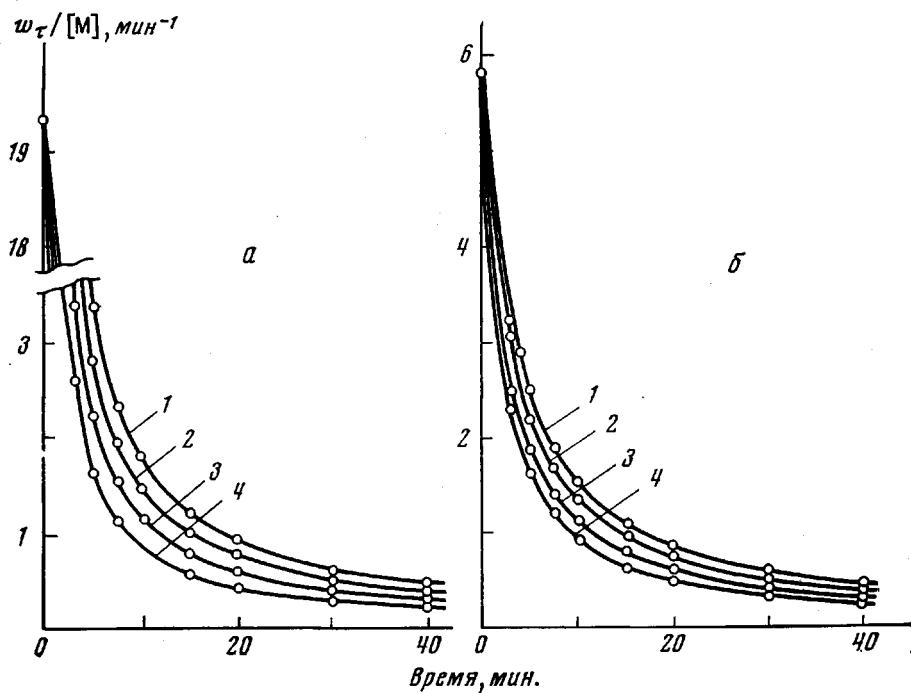


Рис. 3. Зависимость удельной скорости сополимеризации этилена с пропиленом в *n*-гептане от времени для систем $\text{VOCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ (а) и $\text{VOCl}_3 - \text{C}_2\text{A}_5\text{AlCl}_2$ (б) при $[\text{M}] = 0,53$ (1); $0,424$ (2); $0,318$ (3) и $0,212$ моль/л (4). Здесь и на рис. 4, 5: 20° ; 1 атм; $[\text{VOCl}_3] = 2,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{C}_3\text{H}_6] : [\text{C}_2\text{H}_4] = 2$; $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}] = 1,15 \cdot 10^{-2}$ и $[\text{C}_2\text{A}_5\text{AlCl}_2] = 0,414 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Рис. 4. Зависимость $\left(-\frac{dn_{p_\tau}}{d\tau} \right) / n_{p_\tau}$
от n_{p_τ}/n_{p_0} для систем $\text{VOCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ (1–4) и $\text{VOCl}_3 - \text{C}_2\text{A}_5\text{AlCl}_2$ (5–8)
при $[\text{M}] = 0,53$ (1, 5); $0,424$ (2, 6); $0,318$ (3, 7) и $0,212$ моль/л (4, 8)

Рис. 5. Зависимость $1/k_6 n_{p_0}$ от $[\text{M}]$ для
систем $\text{VOCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ (1) и $\text{VOCl}_3 - \text{C}_2\text{A}_5\text{AlCl}_2$ (2)

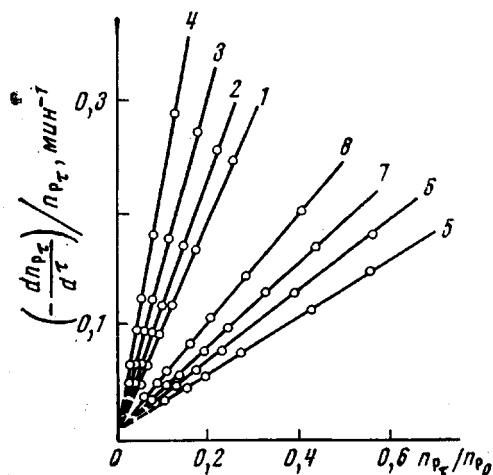


Рис. 4

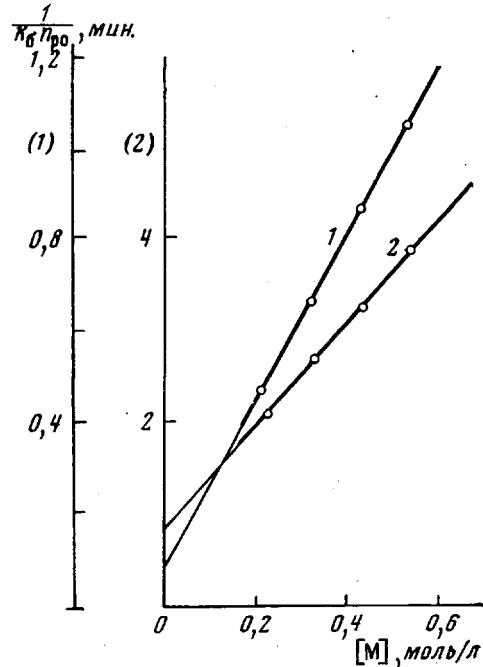


Рис. 5

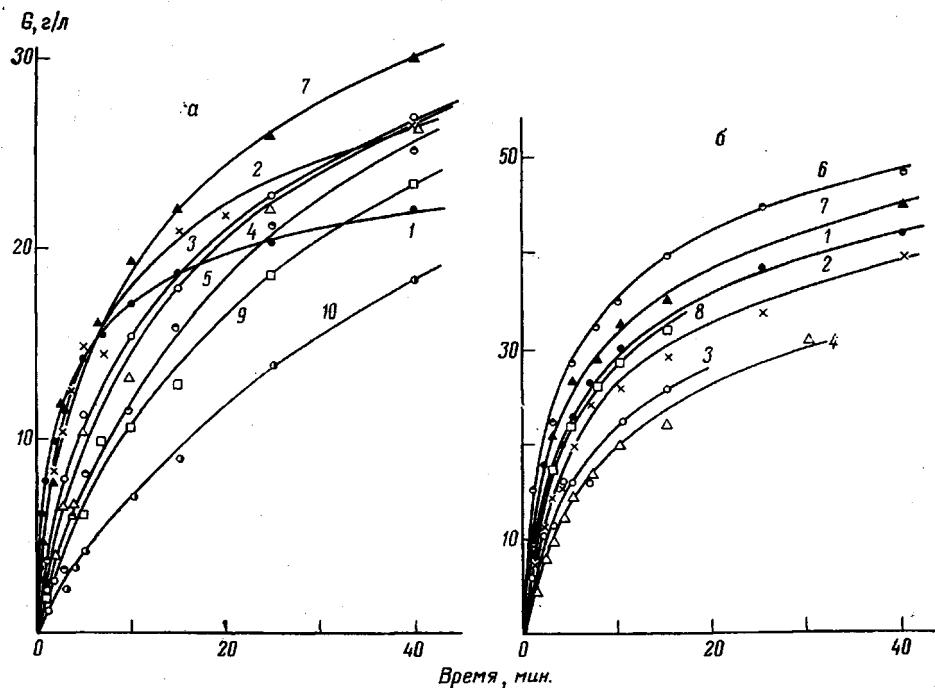


Рис. 6. Накопление продуктов сополимеризации G во времени для систем $\text{VOCl}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ (а) и $\text{VOCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ (б) в n -гептане. Здесь и на рис. 7, 8 $[\text{VOCl}_3] \cdot 10^4 = 2,3$ (1-5); 3,8 (6); 3,3 (7); 2,8 (8); 1,8 (9) и 1,3 моль/л (10); $[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2]$ или $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}] \cdot 10^2 = 2,3$ (1); 1,5 (2); 0,575 (3); 0,414 (4) и 0,276 моль/л (5); $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}] : [\text{VOCl}_3] = 50$ (6-8); $[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2] : [\text{VOCl}_3] = 18$ (7, 9, 10); 20°; 1 ата; $[M] = 0,53$ моль/л; $[\text{C}_3\text{H}_6] : [\text{C}_2\text{H}_4] = 2$

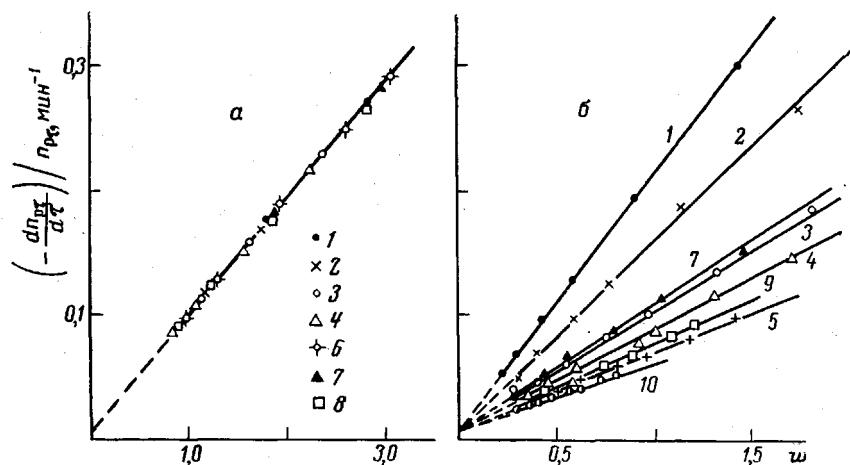


Рис. 7. Зависимость $\left(-\frac{dn_{p\tau}}{d\tau} \right) / n_{p\tau} \text{ от } w = k_p[M]n_{p\tau}$ для $\text{VOCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ (а) и $\text{VOCl}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ (б)

Зависимость $-dn_{p\tau}/n_{p\tau} \cdot d\tau$, соответствующая экспериментальным значениям $dw/\tau \cdot d\tau$, от $k_p[M] \cdot n_{p\tau}$ линейна (рис. 7). Отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует k_m . Изменение начальной концентрации исходных компонентов для всех изученных катализитических систем не влияет на численное значение константы мономолекулярной гибели центров роста макромолекул k_m , так же как и на константу k_b в случае использования в

качестве катализатора сополимеризации этилена и пропилена системы $\text{VOCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ (рис. 7, а). Однако для системы $\text{VOCl}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ наблюдается заметное изменение константы скорости бимолекулярной гибели центров роста макроцепей (на рисунке соответствует отношению $k_6/k_p[\text{M}]$) при изменении начальной концентрации $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ (рис. 7, б и рис. 8, кривая 1). Кривая 1 (рис. 8) в координатах $1/(k_\infty/k_6 - 1) - [\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2]$ спрямляется (рис. 8, кривая 2). Поэтому

$$\frac{1}{\frac{k_\infty}{k_6} - 1} = k^{\text{III}} + k^{\text{IV}} [\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2] \quad (5)$$

$$k_6 = \frac{k_\infty (k^{\text{III}} + k^{\text{IV}} [\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2])}{1 + k^{\text{III}} + k^{\text{IV}} [\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2]} \quad (6)$$

Здесь k_∞ — константа скорости бимолекулярной гибели растущих цепей при $[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2] \rightarrow \infty$; k^{III} и k^{IV} — параметры уравнения (5).

С учетом выражения (6) скорость дезактивации центров роста полимерных цепей для катализитической системы $\text{VOCl}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ (при $[\text{M}] = \text{const}$) будет определяться соотношением

$$-\frac{dn_{p_\tau}}{dt} = \frac{k_\infty (k^{\text{III}} + k^{\text{IV}} [\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2])}{1 + k^{\text{III}} + k^{\text{IV}} [\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2]} \cdot n_{p_\tau}^2 + k_m n_{p_\tau} \quad (7)$$

О механизме дезактивации центров роста полимерных цепей. Экспериментальные данные позволяют предположить один из вероятных механизмов дезактивации активных центров.

1. Два активных центра с растущими полимерными цепочками взаимодействуют с образованием ассоциатов (рассматривается в работах [11, 12])

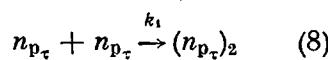
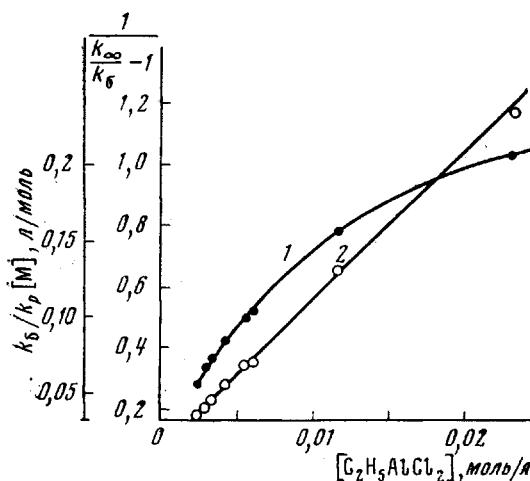


Рис. 8. Зависимость $k_6/k_p [\text{M}]$ (1) и $1/(k_\infty/k_6 - 1)$ (2) от $[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2]$



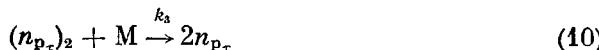
2. Образующиеся ассоциаты нестабильны и претерпевают дальнейшие превращения:

а) диспропорционирование



где n^* — неактивные или существенно менее активные в реакции сополимеризации катализитические комплексы или составные части катализатора; p — полимерная молекула;

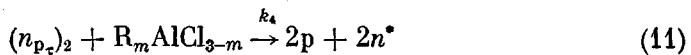
б) взаимодействие с мономером, приводящее к образованию активных центров полимеризации



(Здесь мономер, в соответствии с экспериментальными результатами, выступает в роли агента, препятствующего дезактивации центров роста полимерных цепей. Выше было показано, что в атмосфере инертного газа ско-

рость дезактивации каталитической системы значительно меньше, чем в присутствии мономера. Однако эти, на первый взгляд противоречащие друг другу факты относятся к различным по характеру поведения каталитически активным центрам.);

в) взаимодействие с алюминийорганическими соединениями



3. Второй член в правой части уравнений (4) и (7) указывает на существование процесса дезактивации центров роста цепей по мономолекулярному закону. Поэтому



В соответствии с приведенной схемой скорость дезактивации центров роста запишется в виде

$$-\frac{dn_{p_\tau}}{d\tau} = k_1 n_{p_\tau}^2 - k_3 (n_{p_\tau})_2 [M] + k_m n_{p_\tau}, \quad (13)$$

а скорость изменения числа ассоциированных комплексов

$$\frac{d(n_{p_\tau})_2}{d\tau} = k_1 n_{p_\tau}^2 - k_2 (n_{p_\tau})_2 - k_3 (n_{p_\tau})_2 [M] - k_4 (n_{p_\tau})_2 [Al] \quad (14)$$

Применяя к выражению (14) принцип квазистационарности, находим

$$(n_{p_\tau})_2 = \frac{k_2 n_{p_\tau}^2}{k_2 + k_3 [M] + k_4 [Al]} \quad (15)$$

Подставляя значение $(n_{p_\tau})_2$ из уравнения (15) в соотношение (13), имеем

$$-\frac{dn_{p_\tau}}{d\tau} = \frac{k_1 (k_2 + k_4 [Al])}{k_2 + k_3 [M] + k_4 [Al]} \cdot n_{p_\tau}^2 + k_m n_{p_\tau} \quad (16)$$

Уравнения (4) и (7), полученные на основании экспериментальных данных, и выражение (16) имеют одинаковый вид, а следовательно, отражают предложенную схему процесса дезактивации центров роста полимерных цепей. При этом $k^I = k_\infty = k_1$ — константы бимолекулярного взаимодействия центров роста с образованием малоактивных ассоциатов; $k^{II} = k_3/k_2$ для системы $VOCl_3-(C_2H_5)_2AlCl$ и $\frac{k_3}{k_1(k_2 + k_4[Al])}$ для системы $VOCl_3-C_2H_5AlCl_2$; $k^{III} = \frac{k_2}{k_3[M]}$ и $k^{IV} = \frac{k_4}{k_3[M]}$ для каталитической системы $VOCl_3-C_2H_5AlCl_2$. Используя экспериментальные данные, приведенные на рис. 5 и 8 для k^I , k^{II} , k^{III} , k^{IV} и принимая n_{p_τ} равным $5 \cdot 10^{-4}$ и $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л для $VOCl_3-(C_2H_5)_2AlCl$ и $VOCl_3-C_2H_5AlCl_2$ [1] соответственно, можно оценить отношение констант элементарных актов или же их численные значения. Так для системы $VOCl_3-(C_2H_5)_2AlCl$ получаем: $k_1 = 2,86 \cdot 10^4$ л/моль·мин; $k_2/k_3 = 3,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а для системы $VOCl_3-C_2H_5AlCl_2$; $k_1 = 0,725 \cdot 10^4$ л/моль·мин, $k_2/k_3 = 3,8 \cdot 10^{-2}$, $k_4/k_3 = 26,5$ и $k_2/k_4 = 1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Карасев, А.Л. Аль. Берлин, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., A16, 1300, 1974.
2. Г. Н. Петров, А. А. Коротков, Докл. АН СССР, 141, 632, 1961.
3. E. Junghanns, A. Gumboldt, G. Bier, Makromolek. Chem., 58, 18, 1962.
4. Г. А. Баранова, Л. Л. Стоцкая, Б. А. Кренцель, Кинетика и катализа, 8, 25, 1967.
5. А. Мужай, Л. С. Бреслер, В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Докл. АН СССР, 180, 920, 1968.
6. C. A. Baker, R. J. Williams, J. Chem. Soc., 1956, 2352.
7. O. Fusch, Makromolek. Chem., 58, 65, 1962.
8. R. J. Kelly H. R. Garner, H. E. Hazo, W. R. Bingham, Industr. and Engng. Chem. Product Res. and Development, 1, 210, 1962.
9. И. Н. Мешкова, И. Л. Дубникова, Н. М. Чирков, Пласт. массы, 1971, № 12, 6.
10. Дж. Кресни, А. Вальвассори, Г. Сартори, Сб. Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 185.
11. E. J. Karol, W. L. Carrick, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2654, 1961.
12. W. E. Smith, R. W. Zelmer, J. Polymer Sci., A1, 2587, 1963.