

УДК 541.64:547(25+313.2)

**О ВЛИЯНИИ 5-ЭТИЛИДЕН-2-НОРБОРНЕНА НА ВЕЛИЧИНЫ
КОНСТАНТ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ ПРОЦЕССА
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
 $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$**

Ю. В. Подольный, Г. В. Соловьева, Ю. Г. Каменев

Найдены значения констант элементарных реакций сополимеризации этилена, пропилена и этилена, пропилена и 5-этилиден-2-норборнена (ЭНБ) в растворе гептана под влиянием каталитической системы $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ при 20°. Установлено различие этих значений при двойной и тройной сополимеризации. Полученные результаты свидетельствуют об участии ЭНБ в формировании активных центров.

Относительно влияния 5-этилиден-2-норборнена (ЭНБ) на величины констант сополимеризации этилена и пропилена высказываются противоположные мнения [1, 2]. Ранее [3] были определены константы сополимеризации этилена, пропилена и ЭНБ, которые существенно отличались от известных значений тех же констант в отсутствие третьего мономера [4, 5].

В настоящей работе предпринята попытка оценить влияние ЭНБ на процесс путем сравнения значений констант скоростей элементарных реакций двойной и тройной сополимеризации.

Экспериментальная часть

Методика очистки растворителя, мономеров и компонентов катализатора, а также методика сополимеризации описаны ранее [3]. Концентрация мономеров в зоне реакции, состав газовой смеси на входе и на выходе из реактора контролировали хроматографически. Опыты проводили при $20 \pm 0,1^\circ$ при концентрациях: 0,0114–0,155; 0,415–1,3 и 0,0007–0,01 моль/л для этилена, пропилена и ЭНБ соответственно.

Продолжительность сополимеризации – 1–30 мин. Влияние отношения молярных концентраций $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ к VOCl_3 проверяли в диапазоне 6–18. Характеристическую вязкость сополимеров определяли при 135° в растворе тетралина, состав сополимеров – методом ИК-спектроскопии [6, 7].

МВР некоторых образцов характеризовали с помощью метода скоростной седиментации на ультрацентрифуге «Spinco» при 20°; скорость вращения ротора 44 770 об/мин, растворитель гексан – метилэтилкетон (71 : 29), концентрация растворов 0,1%. Исследованные образцы практически полностью растворялись в кипящем гексане. \bar{M}_w/\bar{M}_n и \bar{M}_n рассчитывали непосредственно из седиментационных диаграмм по приближенной методике [8] на основании установленной ранее зависимости коэффициента седиментации S от молекулярного веса: $S = 0,1 \cdot \bar{M}^{0,33}$. Величину \bar{M}_n для этих образцов рассчитывали также и из \bar{M}_v , определяемого по известному

уравнению (2) $[\eta]_{\text{тетралин}}^{135^\circ} = 3,8 \cdot 10^{-4} \bar{M}_v^{0,74}$.

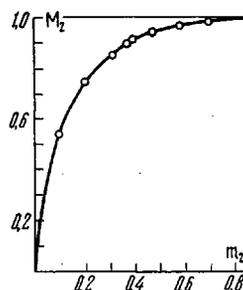


Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси

Результаты и их обсуждение

Значения констант сополимеризации этилена (M_1) и пропилена (M_2) в присутствии каталитической системы $\text{VOCl}_3\text{—Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{Cl}_{1,5}$ заметно отличаются у разных авторов [2, 3]. Поэтому нами были определены r_{12} и r_{21} сополимеризации этих мономеров в отсутствие ЭНБ на основе зависимости состава сополимера от состава мономеров (рис. 1) по методу Файнмана — Росса [9]: $r_{12}=10,2\pm 0,2$; $r_{21}=0,03\pm 0,005$.

Если, учитывая достаточную чистоту исходных продуктов, пренебречь участием примесей в дезактивации активных центров или обрыве сополимеризации, то можно представить двойную сополимеризацию, состоящую из следующих элементарных реакций:

$$dn_0^*/dt = k_n [\text{VOCl}_3]^* [\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{Cl}_{1,5}]^v \quad (1)$$

(комплексообразование)

$$dn^*/dt = k_n [n_0^* - n^*] [M_1] + k_n' [n_0^* - n^*] [M_2] \quad (2)$$

(иницирование)

$$d(m_1 + m_2)/dt = k_{11}n_1[M_1] + k_{21}n_2[M_1] + k_{12}n_1[M_2] + k_{22}n_2[M_2] \quad (3)$$

(рост цепи)

$$-dn^*/dt = k_0 n^* + k_0' n^* [M_1] + k_0'' n^* [M_2] \quad (4)$$

(дезактивизация (обрыв))

При условии стационарности процесса

$$n^* = n_1 + n_2 \text{ и } k_{12}n_1[M_2] = k_{21}n_2[M_1]$$

Экспериментально показано, что при изменении отношения $\text{Al} : \text{V}$ от 6 до 18 для сополимеров одного состава характеристическая вязкость остается постоянной. Следовательно, в данной системе реакция передачи цепи на $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{Cl}_{1,5}$ отсутствует. Вероятность передачи цепи на растворитель (гептан) также мала. Не исключены реакции передачи на мономеры, не влияющие на скорость сополимеризации.

Большинство авторов считает реакцию (1) мгновенной. Это позволяет вывести из уравнений (2)–(4) выражение, связывающее концентрацию использованных мономеров с продолжительностью реакции

$$m_1 + m_2 = \left[\frac{k_{11}([M_1] + [M_2]/r_{12})}{1 + \frac{k_{11}r_{21}[M_2]}{k_{22}r_{12}[M_1]}} + \frac{k_{22}([M_2] + [M_1]/r_{21})}{1 + \frac{k_{22}r_{12}[M_1]}{k_{11}r_{21}[M_2]}} \right] \times \\ \times \frac{n_0^* (1 - e^{-(k_0 + k_0'[M_2] + k_0''[M_2])t}) (1 - e^{-(k_{11}[M_1] + k_{11}'[M_2])t})}{k_0 + k_0'[M_1] + k_0''[M_2]} \quad (5)$$

где m_1, m_2 — концентрации израсходованных этилена и пропилена соответственно (*моль/л*); k_n, k_n' — константы скоростей реакций инициирования с участием этилена и пропилена соответственно (*л/моль·сек*); $k_{11}, k_{12}, k_{21}, k_{22}$ — константы скоростей реакций роста цепи (*л/моль·сек*) (1 — этилен;

Молекулярные веса, степени полимеризации и молекулярно-весовые характеристики для ряда образцов

$[M_2]/[M_1]$	Время, мин.	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$\bar{M}_n^* \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_v/\bar{M}_n^a	$\bar{M}_n^a \cdot 10^{-3}$	$\bar{P}_n \cdot 10^{-2}$	$\bar{P}_n^a \cdot 10^{-2}$	$\bar{P}_{n_K} \cdot 10^{-2}$
9,73	10	2,1	240	1,87	218	73	67	74
9,73	20	2,2	261	1,95	224	79	68	74
15,6	10	3,2	120	2,67	103	35	30	35
15,6	20	3,2	126	2,67	92	37	28	37

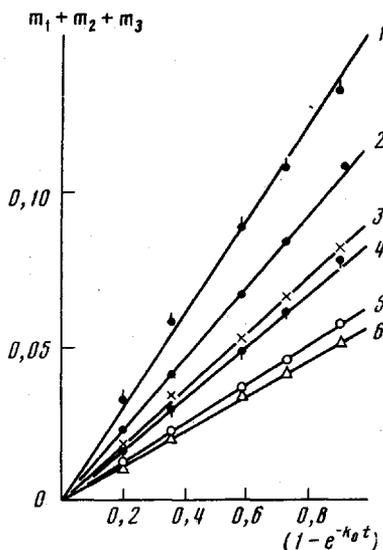


Рис. 2. Зависимость m_1+m_2 от $(1-e^{-k_0t})$ ($1-e^{-k_u[M_1]t}$) при $[M_1]: [M_2]=9,73$ (1); 6,74 (2, 4); 15,6 (3) и 57,1 (5) и $n_0 \cdot 10^5=5,4$ (1); 2,75 (2); 4,56 (3); 1,35 (4) и 5,52 моль/л (5)

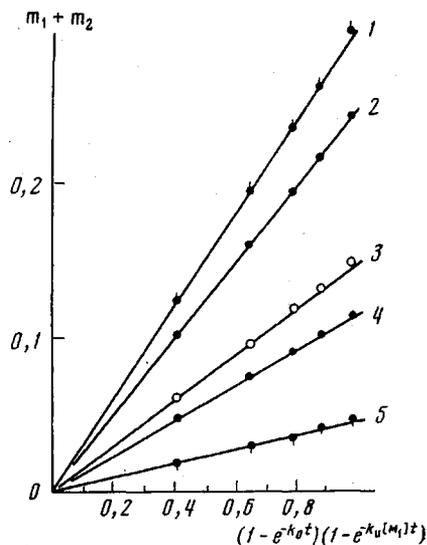


Рис. 3. Зависимость $m_1+m_2+m_3$ от $(1-e^{-k_0t})(1-e^{-k_u[M_1]t})$ при $[M_2]:[M_1]=9,75$ (1, 2, 5) и 16 (3, 4, 6); $n_0 \cdot 10^5=2,55$ (1, 2, 5) и 5 (3, 4, 6) и $[M_3]=0,001$ (1, 3); 0,002 (2, 4) и 0,004 (5, 6)

2 — пропилен); k_0, k_0', k_0'' — константы скорости дезактивации (обрыва) активных центров: k_0 (сек⁻¹), k_0', k_0'' (л/моль·сек), t — время, сек.; n_0^* — исходная концентрация активных центров (моль/л); $[M_1]$ и $[M_2]$ — концентрация мономеров в зоне реакции; n_0 — исходная концентрация $VOCl_3$.

При подстановке опытных данных в уравнение (5) оказалось, что $k_n \gg k_n'$ и $k_0 \gg k_0', k_0''$. Следовательно, уравнение (5) можно упростить.

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости m_1+m_2 от $(1-e^{-k_0t})(1-e^{-k_u[M_1]t})$, подтверждающие справедливость предложенного выражения (5). Таким образом, скорость двойной сополимеризации имеет первый порядок по концентрации активных центров и по концентрации каждого из мономеров в элементарных реакциях по крайней мере в течение первых 30 мин. процесса. Поскольку $k_n \gg k_n'$, то можно сделать вывод, что при сополимеризации этилена и пропилена формирование активных центров роста протекает преимущественно с участием этилена. Этот вывод хорошо согласуется с данными, полученными Вальвассори с сотр. [10].

В таблице приведены для некоторых образцов сополимеров значения $\bar{M}_w/\bar{M}_n, \bar{M}_n, \bar{M}_v/\bar{M}_n^a, \bar{M}_n^a, \bar{P}_n, \bar{P}_n^a, \bar{P}_n^a, \bar{P}_{nK}$, где \bar{M}_n^a и \bar{P}_n^a — среднечисленные молекулярный вес и степень сополимеризации, полученные на основе \bar{M}_v ; \bar{P}_{nK} — кинетическая степень сополимеризации, рассчитанная по уравнению $\bar{P}_{nK}=m_1+m_2/n_0$.

Из данных таблицы следует, что значения \bar{P}_n и \bar{P}_n^a , полученные на основе экспериментальных данных, близки к расчетным кинетическим \bar{P}_{nK} . Таким образом, можно считать, что концентрация активных центров мало отличается от исходной концентрации $VOCl_3$, т. е. $n_0 \approx n_0^*$. Подставив n_0 в уравнение (5), можно найти величины констант скоростей элементарных реакций процесса: $k_n=0,32 \pm 0,06$; $k_{11}=2,2 \cdot 10^3 \pm 0,5 \cdot 10^3$; $k_{22}=5,3 \pm 1,0$; $k_{12} = 2,2 \cdot 10^2 \pm 0,6 \cdot 10^2$; $k_{21}=1,8 \cdot 10^2 \pm 0,3 \cdot 10^2$ л/моль·сек; $k_0=5,2 \cdot 10^{-3} \pm 0,6 \cdot 10^{-3}$ сек⁻¹.

Как было показано [3], при тройной сополимеризации $k_{22} \rightarrow 0$ и $k_{33} \rightarrow 0$. Для этого случая действительна следующая система элементарных реакций (комплексобразование аналогично уравнению (1)):

$$dn^*/dt = k_n[n_0^* - n^*][M_1] + k_n'[n_0^* - n^*][M_2] + k_n''[n_0^* - n^*][M_3] \quad (6)$$

(иницирование)

$$d(m_1 + m_2 + m_3) dt = k_{11}[M_1]n_1 + k_{21}[M_1]n_2 + k_{31}[M_1]n_3 + k_{12}[M_2]n_1 + k_{32}[M_2]n_3 + k_{13}[M_3]n_1 + k_{23}[M_3]n_2 \quad (7)$$

(рост цепи)

$$-dn'/dt = k_0 n' + k_0' n' [M_1] + k_0'' n' [M_2] + k_0''' n' [M_3] \quad (8)$$

(деактивация (обрыв))

При условии стационарности процесса [3] $n^* = n_1 + n_2 + n_3$ и $k_{12}[M_2]n_1 = k_{21}[M_1]n_2$; $k_{13}[M_3]n_1 = k_{31}[M_1]n_3$; $k_{23}[M_3]n_2 = k_{32}[M_2]n_3$.

Из уравнений (6)–(8) можно вывести для тройной сополимеризации выражение, аналогичное уравнению (5)

$$\frac{m_1}{k_{11}([M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}})} + \frac{m_2}{k_{21}([M_1] + R[M_3])} + \frac{m_3}{k_{31}([M_1] + R'[M_3])} = \frac{n_0^* (1 - e^{-(k_0 + k_0'[M_1] + k_0''[M_2] + k_0'''[M_3])t}) (1 - e^{-(k_{11}[M_1] + k_{12}[M_2] + k_{13}[M_3])t})}{k_0 + k_0'[M_1] + k_0''[M_2] + k_0'''[M_3]} \quad (9)$$

где

$$R = k_{23}/k_{21}, \quad R' = k_{32}/k_{31}, \quad r_{13} = k_{11}/k_{13},$$

m_3 — количество ЭНБ, вошедшего в сополимер, *моль/л*, $[M_3]$ — концентрация ЭНБ в зоне реакции, *моль/л*.

Показано, что уже через 1 мин. после начала тройной сополимеризации выражение $1 - e^{-(k_{11}[M_1] + k_{12}[M_2] + k_{13}[M_3])t} \approx 1$ для всех взятых соотношений мономеров, в то время как для двойной сополимеризации аналогичное выражение отличается от единицы через 2 и даже 3 мин. Так же, как и при двойной сополимеризации, $k_0 \gg k_0', k_0'', k_0'''$.

Данные рис. 3 соответствуют прямолинейной зависимости, которую легко вывести из уравнения (9).

Приведенные данные позволили рассчитать значения констант скоростей элементарных реакций, протекающих при сополимеризации этилена, пропилена и ЭНБ. Оказалось, что эти константы заметно отличаются от аналогичных значений для двойной сополимеризации. Так k_{11} и k_{12} при тройной сополимеризации меньше k_{11} и k_{12} при двойной, k_{21} — на порядок больше: $k_{11} = 3 \cdot 10^2 \pm 10^2$; $k_{12} = 0,5 \cdot 10^2 \pm 0,2 \cdot 10^2$; $k_{21} = 1,2 \cdot 10^3 \pm 0,2 \cdot 10^3$; $k_{13} = 4,5 \cdot 10^3 \pm 1,5 \cdot 10^3$; $k_{23} = 4,2 \cdot 10^3 \pm 0,7 \cdot 10^3$; $k_{31} = 6,5 \pm 1,1$; $k_{32} = 0,09 \pm 0,01$ л/моль·сек; $k_0 = 4,4 \cdot 10^{-3} \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$ сек⁻¹. Активность ЭНБ в сополимеризации выше активности остальных мономеров (k_{23} и k_{13} — наибольшие), а активность этилена и пропилена в реакции присоединения к этилиденовому концу маля (k_{31} , k_{32}).

Таким образом, участие ЭНБ в сополимеризации этилена и пропилена приводит к качественному изменению характера процесса, что выражается в изменении значений констант элементарных реакций присоединения и в значительном ускорении инициирования (как было показано выше). Очевидно, ЭНБ принимает заметное участие в формировании активных центров сополимеризации.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
2 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. D. L. Christman, G. J. Keim, *Macromolecules*, **1**, 358, 1968.
2. F. P. Baldwin, G. Ver Strate, *Rubber Chem. and Technol.*, **45**, 709, 1972.
3. Ю. Б. Подольный, К. В. Кисин, *Высокомолек. соед.*, **Б16**, 134, 1974.
4. Бельг. пат. 583039, 583040, 1960; Англ. пат. 857183, 1960; 857938, 1961; 902385, 1962.
5. C. Cozewith, G. Ver Strate, *Macromolecules*, **4**, 482, 1971.
6. P. E. Wei, *Analyt. Chem.*, **33**, 215, 1961.
7. В. А. Зябина, Л. М. Коробова, И. А. Лившиц, Н. Н. Новикова, К. В. Нельсон, *Ж. прикл. спектроскопии*, **17**, 1048, 1972.
8. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, *Высокомолек. соед.*, **А10**, 1440, 1968.
9. M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polymer Sci.*, **5**, 269, 1950.
10. A. Valvassori, G. Sartori, G. Mazzanti, G. Pajaro, *Makromolek. Chem.*, **61**, 46, 1963.