

УДК 541(64+127):547.313:546.88

**КИНЕТИКА ДЕЗАКТИВАЦИИ ЦЕНТРОВ РОСТА  
ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА  
В ПРИСУТСТВИИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
НА ОСНОВЕ ТРИХЛОРОКИСИ ВАНАДИЯ**

***В. Н. Карасев, А.Г. Ал. Берлин, К. С. Минскер***

Изучена реакция сополимеризации этилена и пропилена в присутствии нестационарных катализитических систем. Сополимеризация мономеров протекает на одном типе центров роста полимерных цепей, которые подвергаются дезактивации одновременно по бимолекулярному и мономолекулярному законам с существенным преимуществом первого.

Предложены новые уравнения, описывающие кинетические закономерности процесса сополимеризации этилена и пропилена в присутствии нестационарных катализаторов на основе  $\text{VOCl}_3$  и алюминийорганических соединений.

Сополимеризация этилена и пропилена при катализитическом действии трихлорокиси ванадия (TXOB) в сочетании с алюминийорганическим соединением сопровождается быстрой дезактивацией катализитической системы. Основные кинетические закономерности полимеризации мономеров в этом случае обычно выводят с учетом изменения активности катализитических систем во времени. Однако в зависимости от природы используемых катализитических систем и условий проведения процесса полимеризации олефиновых углеводородов наблюдается различный порядок скорости гибели активных центров, а следовательно, и механизм дезактивации нестационарных катализаторов. Так, в [1–6] считается, что дезактивация однородных активных центров полимеризации протекает по реакции второго порядка. В [6–10] представлены экспериментальные данные, удовлетворительно описывающие их гибель по мономолекулярному закону, причем в [9, 10] предполагается существование двух типов центров полимеризации. Отмеченные разногласия, очевидно, обусловлены тем, что наблюдаемые при полимеризации  $\alpha$ -олефинов в присутствии нестационарных катализаторов кинетические закономерности в значительной мере зависят от условий формирования активных центров, условий проведения процесса и обычно являются характерной особенностью используемых для полимеризации мономеров конкретных катализитических систем. Поэтому расширение исследований в области изучения характера поведения нестационарных катализаторов Циглера – Натта при гомо- и сополимеризации  $\alpha$ -олефинов представляет определенный интерес.

В настоящем сообщении представлены данные о сополимеризации этилена и пропилена в присутствии нестационарных катализитических систем  $\text{VOCl}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  (TXOB+ДЭАХ) и  $\text{VOCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$  (TXOB+ЭАДХ). Кинетическая обработка экспериментальных результатов позволила выявить новые закономерности дезактивации активных центров полимеризации мономеров, характерные для выбранной группы катализаторов.

## Экспериментальная часть

Изучение кинетики сополимеризации мономеров проводили на проточной стеклянной установке в реакторе объемом 50 см<sup>3</sup> в среде *n*-гептана. Методика эксперимента и квалификация исходных реагентов и растворителя изложены в [11]. Сополимеризацию этилена и пропилена проводили при 20°, постоянном соотношении мономеров и компонентов катализатора, общем давлении в системе 1 ата. Определение  $[\eta]$  продуктов сополимеризации проводили в тетралине при 135°, молекулярный вес вычисляли согласно [12]:  $[\eta] = KM^{0.74}$ , где  $K$  – коэффициент, изменяющийся в зависимости от состава сополимера. Относительное содержание пропиленовых звеньев в образцах сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии на двухлучевом спектрометре типа ИКС-14 в области 1460–650 см<sup>-1</sup> [13].

### Обсуждение результатов

Экспериментальные кинетические кривые накопления сополимера  $G$ ,  $[\eta]$  продуктов сополимеризации и изменения скорости сополимеризации этилена и пропилена  $w_{\pi_t}$  во времени для каталитических систем ТХОВ–ДЭАХ и ТХОВ–ЭАДХ приведены на рис. 1\*.

Индукционный период процесса сополимеризации мономеров существенно мал и составляет не более 10–20 сек. [2, 11]. Из эксперименталь-

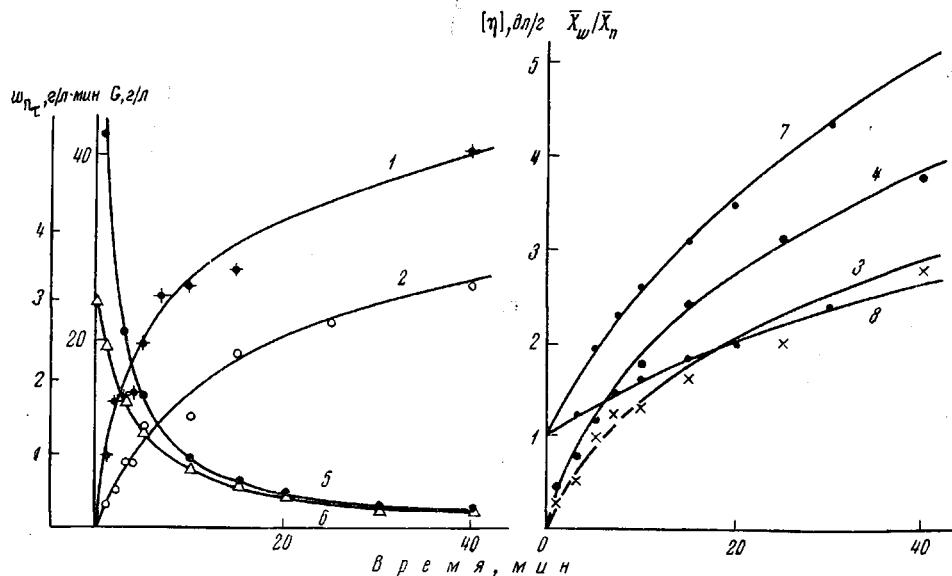


Рис. 1. Изменение  $G$  (1, 2) и  $[\eta]$  продуктов полимеризации (3, 4),  $w_{\pi_t}$  (5, 6) и отношения степеней полимеризации  $X_w/X_n$  (7, 8) во времени в присутствии катализаторов ТХОВ–ДЭАХ (1, 3, 5, 7) и ТХОВ–ЭАДХ (2, 4, 6, 8)

ных данных следует, что скорость полимеризации в начальный период  $w_{\pi_0}$  имеет максимальное значение и со временем асимптотически приближается к нулю.

При формировании полимерных продуктов достаточно высокого молекулярного веса справедливо уравнение [14]

$$w_{\pi} \approx w_p = k_p^{\text{cop}} \cdot \Sigma c_m \cdot n_{p_t}, \quad (1)$$

где  $n_{p_t}$  – число центров роста полимерных цепей в любой момент времени  $t$ ;  $\Sigma c_m$  – суммарная концентрация мономеров в реакционной зоне. Из уравнения (1) следует, что изменение скорости сополимеризации этилена и пропилена во времени при постоянных температуре,  $c_m$ , а также их соотношений отражает характер изменения числа активных центров роста полимерных цепей, т. е.  $w_{\pi} \approx w_p = \varphi(n_{p_t})$ .

\* Условия проведения опытов, представленных на рисунках, даны в примечании к таблице.

На рис. 2 приведена скорость изменения относительного числа центров роста цепей  $\left( -\frac{dn_{p_t}}{d\tau} \right) / n_{p_t} = -\frac{dw_t}{d\tau} / w_t$  от концентрации их в реакционной зоне  $n_{p_t}/n_{p_0} = w_{p_t}/w_{p_0}$  ( $n_{p_0}$  — начальное число центров роста полимерных цепей). Как видно из рис. 2, экспериментальные данные, полученные для обеих катализитических систем ТХОВ-ДЭАХ и ТХОВ-ЭАДХ, удовлетворительно ложатся на прямые, проходящие через общую точку, находящуюся на оси ординат и соответствующую значению константы скорости мономолекулярной дезактивации  $k_m = 0,006 \text{ мин}^{-1}$ . Это значит, что наряду с бимолекулярной дезактивацией центров роста полимерных цепей, имеет место процесс их гибели по мономолекулярному закону. Общее выражение для скорости дезактивации центров роста цепей может быть представлено уравнением

$$-\frac{dn_{p_t}}{d\tau} = k_b n_{p_t}^2 + k_m n_{p_t}, \quad (2)$$

где  $k_b$  — эффективная константа бимолекулярной дезактивации центров роста полимерных цепей.

Отсюда нетрудно найти выражение для концентрации центров роста во времени

$$n_{p_t} = \frac{n_{p_0} e^{-k_m \tau}}{\frac{k_b \cdot n_{p_0}}{k_m} (1 - e^{-k_m \tau}) + 1} \quad (3)$$

и скорости сополимеризации мономеров в любой момент времени

Рис. 2. Зависимость  $-\frac{dn_{p_t}}{d\tau} / n_{p_t}$  от  $n_{p_t} / n_{p_0}$  для ТХОВ-ДЭАХ (1) и ТХОВ-ЭАДХ (2)

$$w_{p_t} = k_p^{\text{cop}} \cdot \sum c_m \cdot n_{p_t} = \frac{k_p^{\text{cop}} \cdot \sum c_m \cdot n_{p_0} e^{-k_m \tau}}{\frac{k_b \cdot n_{p_0}}{k_m} (1 - e^{-k_m \tau}) + 1} \quad (4)$$

Здесь  $k_p^{\text{cop}}$  — константа скорости роста полимерной цепи, при сополимеризации мономеров — величина эффективная, являющаяся функцией многих аргументов ( $k_{11}$ ,  $k_{22}$ ,  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $c_{\text{стилен}}/c_{\text{пропилен}}$ ) [10]. Уравнение, описывающее кинетические кривые накопления сополимера, может быть найдено интегрированием (4)

$$G = \frac{k_p^{\text{cop}} \sum c_m}{k_b} \ln \left[ \frac{\frac{k_b \cdot n_{p_0}}{k_m} (1 - e^{-k_m \tau}) + 1}{\frac{k_b \cdot n_{p_0}}{k_m} (1 - e^{-k_m \tau}) + 1} \right] \quad (5)$$

Для определения значений  $n_{p_0}$  и констант скоростей элементарных актов требуются знания среднечисленной степени полимеризации  $\bar{X}_n$ . На опыте обычно измеряют  $[\eta]$  или  $M_w$ , который, однако, с допустимой ошибкой можно принять равным  $M_w$ . Для катализитических систем с быстрым инициированием, обрывом по бимолекулярному и мономолекулярному законам и без передачи цепи можно рассчитать изменение МВР во времени. Предположим, что растущие цепи в каждый момент времени имеют монодисперсное распределение (на самом деле для них справедливо распределение Пуассона, для которого  $M_w/M_n \approx 1$ ; следовательно, ошибка при таком предположении невелика). В момент времени  $\tau$  степень полимеризации всех живущих цепей равна  $k_p^{\text{cop}} \sum c_m \tau$ . За время от  $\tau$  до  $(\tau + d\tau)$  погибает  $dn = (k_b n_{p_0} + k_m n_{p_t}) \cdot d\tau$  полимерных цепей, которые имеют степень

полимеризации  $i = k_p^{\text{cop}} \Sigma c_m \tau$ , остальные продолжают расти. Таким образом, функция распределения всего полимера имеет вид в момент времени  $\tau$

$$\rho_i = \begin{cases} (k_6 n_{p_\tau}^2 + k_m n_{p_\tau}) d\tau = (k_6 n_{p_\tau}^2 + k_m n_{p_\tau}) \frac{di}{k_p^{\text{cop}} \Sigma c_m} & \text{для } 0 < i < k_p^{\text{cop}} \cdot \Sigma c_m \tau \\ n_{p_\tau} \delta_{(i)} & \text{для } i = k_p^{\text{cop}} \Sigma c_m \tau \\ 0 & \text{для } i > k_p^{\text{cop}} \Sigma c_m \tau \end{cases} \quad (6)$$

Здесь

$$n_{p_\tau} = \frac{n_{p_0} \cdot e^{-k_m \tau}}{\frac{k_6 n_{p_0}}{k_m} \cdot (1 - e^{-k_m \tau}) + 1} = \frac{n_{p_0} \cdot e^{-\frac{k_m}{k_p^{\text{cop}} \Sigma c_m} \cdot i}}{\frac{k_6 \cdot n_{p_0}}{k_m} (1 - e^{-\frac{k_m}{k_p^{\text{cop}} \Sigma c_m} \cdot i}) + 1}, \quad (7)$$

где  $\delta_{(i)}$  — функция фиксирующая длину «живых» цепей в каждый момент времени. Первая строка в выражении (6) определяет «мертвые», а вторая — «живые» макромолекулы. Зная функцию распределения, можно найти  $\bar{X}_n$  и  $\bar{X}_w$  в каждый момент времени

$$\bar{X}_n = \frac{G}{n_{p_\tau}} = \frac{\int_0^\tau i \cdot \rho_i di + k_p^{\text{cop}} \Sigma c_m \tau \cdot n_{p_\tau}}{\int_0^\tau \rho_i \cdot di + n_{p_\tau}} \quad (8)$$

$$\bar{X}_w = \frac{\int_0^\tau i^2 \cdot \rho_i \cdot di + (k_p^{\text{cop}} \Sigma c_m \cdot \tau)^2 \cdot n_{p_\tau}}{G} \quad (9)$$

Вычислив соответствующие интегралы и используя уравнение (5), получим

$$\bar{X}_n = \frac{k_p^{\text{cop}} \Sigma c_m}{k_6 \cdot n_{p_0}} \ln \left[ \frac{k_6 \cdot n_{p_0}}{k_m} (1 - e^{-k_m \tau}) + 1 \right] \quad (10)$$

$$\bar{X}_w = 2k_p^{\text{cop}} \Sigma c_m \cdot \tau \left\{ 1 - \left( \int_0^\tau G(\tau) d\tau \right) / \tau \cdot G \right\} = \quad (11)$$

$$= 2k_p^{\text{cop}} \Sigma c_m \tau \left\{ 1 - \left( \int_0^\tau \ln \left[ \frac{k_6 \cdot n_{p_0}}{k_m} (1 - e^{-k_m \tau}) + 1 \right] d\tau \right) / \tau \cdot \ln \left[ \frac{k_6 \cdot n_{p_0}}{k_m} (1 - e^{-k_m \tau}) + 1 \right] \right\}$$

Выражения для  $G$ ,  $\bar{X}_n$  и  $\bar{X}_w$  можно существенно упростить, если учесть, что доля мономолекулярного обрыва в начальный период процесса очень мала, т. е.  $\tau \ll 1/k_m \approx 170$  мин. Тогда разлагая  $e^{-k_m \tau}$  в ряд, используя первые два члена разложения и проинтегрировав, имеем

$$G = \frac{k_p^{\text{cop}} \cdot \Sigma c_m}{k_6} \ln [k_6 n_{p_0} \tau + 1] \quad (12)$$

$$\bar{X}_n = \frac{k_p^{\text{cop}} \cdot \Sigma c_m}{k_6 \cdot n_{p_0}} \ln [k_6 \cdot n_{p_0} \tau + 1] \quad (13)$$

$$\bar{X}_w = \frac{2k_p^{\text{cop}} \cdot \Sigma c_m \cdot \tau}{\ln (k_6 n_{p_0} \tau + 1)} - \frac{2k_p^{\text{cop}} \Sigma c_m}{k_6 \cdot n_{p_0}}, \quad (14)$$

отсюда

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = \frac{2k_b \cdot n_{p_0} \cdot \tau}{\ln^2(k_b \cdot n_{p_0} \tau + 1)} - \frac{2}{\ln(k_b n_{p_0} \tau + 1)} \quad (15)$$

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют проверить справедливость предложенной кинетической схемы и рассчитать значения констант скоростей и  $n_{p_0}$ . Из данных рис. 2 находим  $k_b \cdot n_{p_0} = 0,93 \text{ мин}^{-1}$  (для ТХОВ – ДЭАХ) и  $0,26 \text{ мин}^{-1}$  (для ТХОВ – ЭАДХ). Используя выражения (12) и (13) для  $G=f(\tau)$  и  $\bar{X}_n=f(\tau)$ , строим кинетические кривые

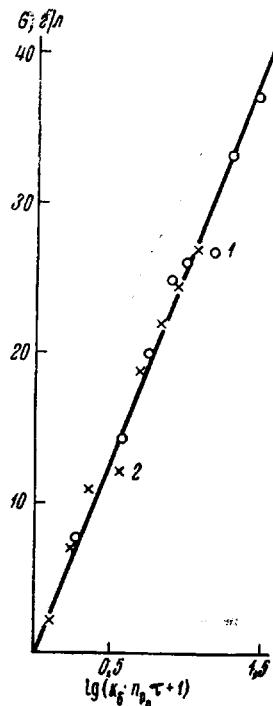


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $G$  от  $\lg(k_b \cdot n_{p_0} \tau + 1)$  для ТХОВ – ДЭАХ (1) и ТХОВ – ЭАДХ (2)

Рис. 4. Зависимость  $1/\bar{X}_n$  от  $1/\lg(k_b \cdot n_{p_0} \tau + 1)$  для ТХОВ – ДЭАХ (1) и ТХОВ – ЭАДХ (2)

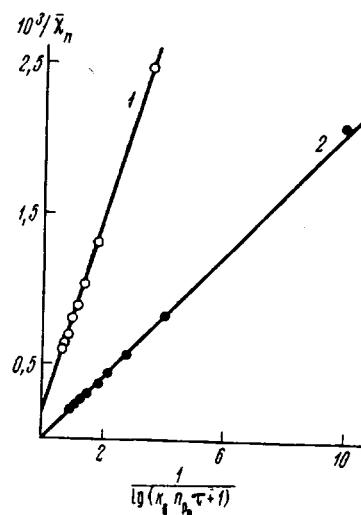


Рис. 4

в координатах  $G$  от  $\lg(k_b n_{p_0} \tau + 1)$  (рис. 3) и  $1/\bar{X}_n$  от  $1/\lg(k_b n_{p_0} \tau + 1)$  (рис. 4). Как следует из рис. 3, экспериментальные данные удовлетворительно ложатся на прямую, проходящую через начало координат. Из наклона прямой определяем отношение  $k_p^{\text{соп}} \Sigma c_m / k_b = 11,2 \text{ г/л}$  для обеих катализитических систем. Умножая его на  $k_b \cdot n_{p_0}$ , получаем  $k_p^{\text{соп}} \Sigma c_m \cdot n_{p_0} = 10,4$  и  $2,9 \text{ г/л} \cdot \text{мин}$  для ТХОВ – ДЭАХ и ТХОВ – ЭАДХ соответственно, что хорошо совпадает с экспериментальным значением начальной скорости сополимеризации мономеров  $w_{p_0} = k_p^{\text{соп}} \Sigma c_m \cdot n_{p_0}$ .

Зная значение  $k_b \cdot n_{p_0}$ , можно рассчитать изменение ширины МВР во времени из уравнения (15). Наличие реакций передачи цепи сильно затрудняет расчет, однако, в начале реакции сополимеризации мономеров такого рода процессы можно не учитывать. Отношение  $\bar{X}_w / \bar{X}_n$  в начале равно единице, а затем возрастает (рис. 1, кривые 7, 8). Используя экспериментальные данные по изменению  $\bar{X}_w$  во времени, были рассчитаны значения  $\bar{X}_n$  для построения рис. 4.

Из данных, приведенных на рис. 4, следует, что сополимеризация этилена и пропилена в присутствии катализитической системы ТХОВ – ДЭАХ сопровождается незначительной передачей цепи, по всей вероятности, за счет большого избытка алюминийорганического соединения, находящегося в реакционной зоне (мольное отношение ДЭАХ:ТХОВ=50).

**Значения констант скоростей и  $n_{p_0}$  при сополимеризации этилена и пропилена**

Каталитическая система	$k_p^{\text{соп}}$ , л/моль·сек	$n_{p_0} \cdot 10^{-4}$ , моль/л	$k_m \cdot 10^{-4}$ , сек $^{-1}$	$k_b$ , л/моль·сек	$\frac{k_p^{\text{соп}}}{k_b}$
ТХОВ — ДЭАХ	19,3	5,0	1	30,8	0,63
ТХОВ — ЭАДХ	17,5	1,6	1	27,8	0,63

Примечание. 20°; 1 ата;  $\Sigma c_m = 0,53$  моль/л; спропилен/с этилен = 2 моль/моль;  $[VOCl_3] = 2,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л; сДЭАХ/с $VOCl_3$  = 50 моль/моль; сЭАДХ/с $VOCl_3$  = 18 моль/моль; содержание пропиленовых блоков в сополимере — 40 мол.%.

При сополимеризации мономеров на ТХОВ—ЭАДХ отсутствуют какие-либо акты передачи цепи, кроме реакций би- и мономолекулярного обрыва. Из наклона прямых были определены значения отношений  $k_b \cdot n_{p_0}/k_p^{\text{соп}} \Sigma c_m$  для обеих каталитических систем и значения констант, входящих в эти отношения (таблица).

Из таблицы видно практическое совпадение  $k_p^{\text{соп}}$ ,  $k_b$  и  $k_m$  для обеих каталитических систем: ТХОВ—ДЭАХ и ТХОВ—ЭАДХ, равно как и (независимо) соотношение  $k_p c_m/k_b$ , характеризующее наклон прямой, представленной на рис. 3, отличаются лишь значения  $n_{p_0}$ .

Наблюдаемые результаты кажутся вполне разумными и справедливыми, если учесть, что алюминийалкильные компоненты ДЭАХ и ЭАДХ принципиально не отличаются по своему химическому строению и, следовательно, формируют однотипные центры полимеризации близкой катализической активности. Различие же в восстановливающей способности ДЭАХ и ЭАДХ по отношению к  $VOCl_3$  должно сказываться именно на значении величины  $n_{p_0}$ .

Таким образом, наблюдаемые эффекты при сополимеризации этилена и пропилена в присутствии нестационарных катализаторов на основе  $VOCl_3$  и  $(C_2H_5)_2AlCl$  или  $(C_2H_5)AlCl_2$  дают основание считать возможным формирование близких по активности однотипных центров роста полимерных цепей, дезактивация которых протекает одновременно по би- и мономолекулярному законам с существенным преобладанием первого.

Башкирский государственный университет  
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию  
19 X 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. W. Chien, J. Amer. Chem. Soc., 81, 86, 1959.
2. E. Jungmann, A. Gumboldt, G. Bier, Makromolek. Chem., 58, 18, 1962; Сб. Полиэтилен и другие полиолефины, «Мир», 1964.
3. W. E. Smith, E. W. Zelmer, J. Polymer Sci., A1, 2587, 1963.
4. П. Е. Матковский, Н. Д. Заворожин, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 7, 1484, 1965; Ж. теорет. и экспер. химии, 2, 196, 1968.
5. Н. М. Чирков, Кинетика и катализ, II, 321, 1970.
6. G. Bier, Angew. Chemie, 73, 186, 1961; Сб. Химия и технология полимеров, Изд-во иностр. лит., 1962.
7. H. N. Friedlander, J. Polymer Sci., A2, 3885, 1964.
8. И. Н. Мешкова, И. Л. Дубникова, Е. И. Визен, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., Б11, 486, 1969.
9. И. Н. Мешкова, И. Л. Дубникова, Н. М. Чирков, Пласт. массы, 1971, № 12, 6.
10. В. Н. Карасев, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., А15, 955, 1973.
11. В. Н. Карасев, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., А13, 1468, 1971.
12. G. Ciampa, Chimica e industria, 41, 984, 1959.
13. W. E. Smith, R. M. Stoffer, A. B. Hannan, J. Polymer Sci., 61, 39, 1962.
14. А. Шиндлер, Сб. Кристаллические полиолефины. том 1, «Химия», 1970, стр. 169.