

УДК 541.64:547(313+256.2)

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ СОВМЕСТНОЙ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА И 4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1
НА КОМПЛЕКСНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$**

***B. Штейнбак, В. В. Америк, Ф. И. Якобсон,
Ю. В. Киссин, [Д. В. Иванюков], Б. А. Кренцель***

Изложены результаты исследования кинетики реакций совместной и последовательной полимеризации пропилена и 4-метилпентена-1 (МП). Определены константы сополимеризации для пропилена ($r_1=6,44\pm 0,5$) и МП ($r_2=0,31\pm 0,05$). Оценены величины элементарных констант присоединения k_{12} и k_{21} и констант скоростей роста k_{11} и k_{22} на живущих макроцепях ПМП и ПП соответственно. Показано, что причинами пониженной скорости полимеризации МП по сравнению с пропиленом является меньшее число центров роста (в 1,5 раза), а также меньшее значение элементарной константы скорости роста (в 3 раза). Предложено объяснение наблюдавшихся различий в числе центров роста и величинах k_p . Экспериментально установлена зависимость состава сополимеров от основных параметров реакции сополимеризации, а также описаны некоторые свойства синтезированных сополимеров.

При последовательной полимеризации α -олефинов могут быть получены сополимеры, обладающие в совокупности достоинствами обоих гомополимеров [1]. В случае же совместной полимеризации α -олефинов образуются сополимеры со статистическим распределением звеньев сомономеров в макромолекулах [2]. При этом для получения сополимеров с заданным содержанием каждого сомономера, а также предсказания распределения мономерных звеньев вдоль цепи необходимо знание относительных реакционных способностей.

Настоящая работа посвящена исследованию реакции совместной и последовательной полимеризации пропилена и 4-метилпентена-1 (МП) на комплексном катализаторе $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$, определению констант сополимеризации и констант скоростей роста пропилена и МП на «живущих» макроцепях ПМП и ПП.

Сополимеризацию пропилена и МП проводили двумя способами: на лабораторной установке, описанной в работе [3], в растворе пропана и в стеклянном реакторе в растворе *n*-гептана. Во втором случае в реакторе поддерживали избыточное давление пропилена 40–50 tor. Концентрацию пропилена определяли по уравнению Генри

$$[\Pi] = P k_r t,$$

где P – парциальное давление ат.; $k_r t$ – константа Генри, моль/л·ат; $[\Pi]$ – концентрация пропилена в растворе, моль/л.

Константы Генри для МП приведены в работе [4] и составляют при 30° – 0,622, при 45° – 0,483 и при 60° – 0,373 моль/л·ат. Темпера тура растворения пропилена в *n*-гептане – 4,73 ккал/моль, растворимость при $0^\circ/760$ tor – 1,62 моль/л. Содержание пропилена в реакционной смеси определяли на хроматографе «Perkin – Elmer» при использовании колонки длиной 2 м с неподвижной фазой «карбовакс-1500». Скорость газа-носителя (азот) – 60 мл/мин, температура колонки 50° . Состав сополимеров определяли по балансу мономеров, а также другими независимыми методами.

Использовали $TiCl_3$ алюмотермического восстановления $3TiCl_3 \cdot AlCl_3$ марки AA фирмы «Stauffer Chem. Co». Диэтилалюминийхлорид промышленного производства дополнительно очищали перегонкой над $NaCl$. Соотношение $Cl/Al=1,31$, концентрация 98%.

Пропилен очищали по методике, описанной в работе [3]. Содержание примесей сернистых соединений в пропилене не превышало $0,001 \text{ г/м}^3$ [5]. Содержание воды, определенное кулонометрическим методом [6] – 1 м.д. МП очищали дополнительной перегонкой над натрием на колонке с числом теоретических тарелок ~ 100 . Степень чистоты МП (99,98%) оценивали хроматографическим методом на хроматографе «Hewlett Packard». Колонка длиной 12 футов, неподвижная фаза – поропак Q. $T_k = -170^\circ$, скорость газа-носителя (гелия) – 60 мл/мин. Во всех опытах суммарная конверсия мономеров не превышала 15%. После окончания реакции полимер осаждали изопропиловым спиртом.

Последовательная полимеризация. Ранее нами была показана возможность синтеза сополимеров на основе пропиленена последовательной полимеризацией его с другими мономерами [7]. Время «жизни» макроцепей ПП

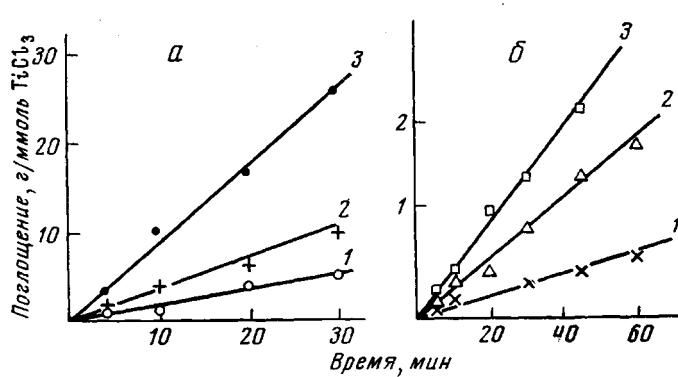


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации пропиленена на живущих макроцепях ПМП (а) и МП на живущих цепях ПП (б) при 30 (1); 45 (2) и 60° (3); $[\text{TiCl}_3]=32$ (а) и 39 ммоль/л (б); $\text{Al/Ti}=3:1$; $[\Pi]=10$ (а); $[\text{МП}]=1,1$ моль/л (б)

оценивали в широком диапазоне температур. Впоследствии было установлено [8], что при полимеризации МП также образуются живущие макромолекулы, максимальное «время жизни» которых (~ 2 часа) зависит от температуры полимеризации.

Поэтому представляло интерес изучить реакцию последовательной полимеризации указанных мономеров на «живущих» макроцепях как ПП, так и ПМП.

На рис. 1 представлены кинетические кривые последовательной полимеризации пропиленена и МП при различных температурах. В каждом случае второй мономер вводили в зону реакции после завершения полимеризации первого мономера и полного его удаления. В диапазоне температур 30–60° полимеризация обоих мономеров на живущих макроцепях носит стационарный характер в течение времени эксперимента (до 1 часа).

В отличие от гомополимеризации пропиленена и МП [7–9] при последовательной полимеризации индукционные периоды реакции отсутствуют, поскольку мономер взаимодействует с уже сформировавшимся живущим концом полимерной цепи. В табл. 1 приведены значения эффективных констант скоростей реакции для гомополимеризации и последовательной полимеризации обоих мономеров. Из сопоставления полученных значений эффективных констант реакции гомополимеризации пропиленена и МП следует, что реакция полимеризации пропиленена протекает с более высокой скоростью. Это может быть обусловлено различиями либо в значениях элементарных констант реакции роста, либо в числе центров роста. По-видимому, наиболее вероятным является одновременное действие обоих факторов, особенно, если учесть заметную разницу в объемах молекул пропиленена и МП. В то же время реакция полимеризации МП на живущих макроцепях ПП и гомополимеризация МП характеризуются практически равными константами скорости, что свидетельствует о том, что концентра-

ция «работающих» активных центров полимеризации в обоих случаях одинакова. Наоборот, при полимеризации пропилена на живущих цепях ПМП эффективная константа скорости реакции ниже, чем в случае гомополимеризации пропилена. Наблюдаемое снижение скорости полимеризации пропилена позволяет предположить, что его введение в систему не приводит к появлению дополнительного числа центров роста, и полимеризация протекает только на «живущих» макроцепях ПМП. Поскольку k_p для пропилена в обоих случаях одинакова, различие в скоростях полимеризации, вероятно, связано с большей концентрацией активных центров при гомополимеризации пропилена.

Таблица 1
Эффективные константы гомо- и последовательной полимеризации пропилена (П) и МП

Способ полимеризации	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^3$ (л/моль·сек) при температуре, °С				$E_{\text{эфф}}$, ккал/моль
	30	40	60	70 *	
П	9,5	17,0	50,4	70,8	10,8
МП * ← П	7,1	14,0	33,8	43,7	9,9
МП	3,1	6,8	11,3	17,2	8,5
П * ← МП	3,1	6,7	11,0	17,0	8,8

* Значения $k_{\text{эфф}}$ при 70° рассчитаны из значений эффективной энергии активации.

Таким образом, отношение эффективных констант гомополимеризации пропилена и его полимеризации на «живущих» макроцепях ПМП можно принять равным отношению числа центров роста при гомополимеризации пропилена и МП (~1,3).

Сделав допущение о том, что при гомополимеризации МП, при его полимеризации на «живущих» полипропиленовых цепях и при полимеризации пропилена на «живущих» цепях ПМП концентрации активных центров на поверхности катализатора примерно одинаковы, можно приравнять отношение эффективных констант полимеризации пропилена и МП отношению абсолютных констант скоростей роста этих мономеров. С учетом температурной зависимости эффективных констант полимеризации обоих мономеров (эффективные энергии активации для пропилена и МП составляют 10,8 и 8,5 ккал/моль соответственно) отношение констант скоростей роста пропилена и МП составляет ~2,6 при 70°.

Совместная полимеризация пропилена и 4-метилпентена-1. В табл. 2 приведены данные по составам продуктов совместной полимеризации пропилена и МП при различных соотношениях концентраций мономеров. Как было показано нами при исследовании ИК-спектров, рентгеновских спектров и ДТА этих продуктов, они представляют собой истинные сополимеры [10]. Обработка данных табл. 2 в координатах Файнемана – Росса [11] дает следующие значения констант сополимеризации: $r_1=6,44 \pm 0,5$; $r_2=0,31 \pm 0,05$. При использовании метода пересекающихся прямых были получены близкие значения констант: $r_1=6,2 \pm 0,5$ и $r_2=0,28 \pm 0,05$.

На рис. 2 приведены кинетические кривые поглощения пропилена при сополимеризации пропилена и МП. На начальных участках процесс сополимеризации протекает стационарно, но после 30 мин. скорость расходования пропилена несколько снижается вследствие понижения активности катализатора [12]. Зависимость скорости поглощения пропилена от концентраций мономеров может быть описана количественно при рассмотрении известной схемы реакции статистической сополимеризации двух компонентов и описывается уравнением

$$w = k_{11}c_1[\Pi] + k_{21}c_2[\Pi], \quad (1)$$

Таблица 2

Сополимеризация пропилена и МП
 $(TiCl_3 = 1,5 \text{ ммоль/л}; Al/Ti = 3 : 1; T = 70^\circ)$

Опыт	$[\Pi]$, моль/л	$[\text{МП}]/[\Pi]$	Мольные доли пропилена		$[\eta]$, дл/г	$T_{\text{пл}}$, °C	Растворимость, вес. %		
			в исходной мономерной смеси	в сополимере			η , дл/г	в кипящем диэтиловом эфире	
				по данным ИК-спектров				в кипящем <i>n</i> -гептане	
1	0,541	12,50	0,035	0,11	0,125	3,3	—	44,0	99,5
2	0,694	9,60	0,060	0,21	0,224	3,6	155	42,0	99,1
3	0,804	8,05	0,110	0,35	0,390	3,4	155	37,9	97,5
4	1,278	4,80	0,170	0,47	0,502	3,6	157	27,0	83,0
5	2,330	2,12	0,320	0,70	0,730	3,7	159	19,5	50,3
6	3,550	1,00	0,500	0,84	0,846	2,9	161	14,7	32,2
7	5,200	0,33	0,750	0,92	0,925	3,9	165	14,5	25,2
Полипропилен					5,5	169	4,6	10,5	
Поли-4-метилпентен-1					3,5	238	4,3	9,8	

где $[\Pi]$ — концентрация пропилена в жидкой фазе, моль/л; c_1^* и c_2^* — концентрации активных центров полимеризации, имеющих последнее пропиленовое и 4-метилпентеновое звенья соответственно; k_{11} и k_{21} — константы скорости присоединения пропилена к макромолекулам с последним звеном пропилена и МП. При рассмотрении начальных стадий реакции можно принять концентрацию пропилена в жидкой фазе $[\Pi]$ и суммарную кон-

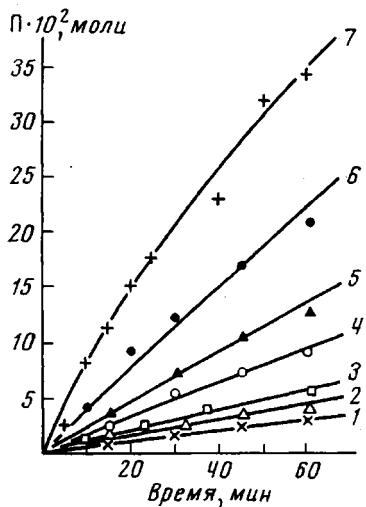


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые поглощения пропилена в процессе его совместной полимеризации с МП. Цифры у кривых — номера опытов в табл. 2

Рис. 3. Зависимость эффективной константы скорости полимеризации пропилена от мольного соотношения МП/П

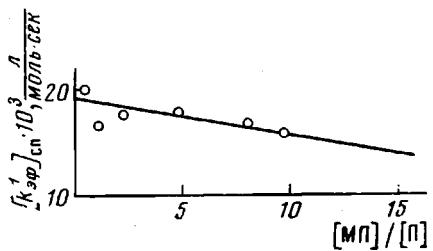


Рис. 3

центрацию активных центров ($c^* = c_1^* + c_2^* = \text{const}$) постоянными, так как сополимеризация протекает с постоянной скоростью, и изменения концентрации обоих мономеров пренебрежимо малы. Из условия стационарности при статистической сополимеризации

$$k_{12}[\text{МП}]c_1^* = k_{21}[\Pi]c_2^* \quad (2)$$

получаем

$$c_1^* = c^* \left(1 + \frac{[\text{МП}]\cdot k_{12}}{[\Pi]\cdot k_{21}} \right); \quad c_2^* = c^* \frac{[\text{МП}]\cdot k_{12}}{[\Pi]\cdot k_{21}} \left(1 + \frac{[\text{МП}]\cdot k_{12}}{[\Pi]\cdot k_{21}} \right) \quad (3)$$

Подставляя эти выражения в уравнение для скорости поглощения пропилена (1), с учетом $c^* = c_{\text{TiCl}_3} s_0 N^*$, где c_{TiCl_3} — концентрация TiCl_3 в опыте, $\text{г}/\text{л}$; s_0 — удельная поверхность TiCl_3 , $\text{м}^2/\text{г}$; N^* — концентрация активных центров на поверхности катализатора, $\text{моль}/\text{м}^2$, получаем

$$\frac{w}{c_{\text{TiCl}_3} [\Pi]} = k_{11} s_0 N^* \frac{1 + [\text{МП}]/[\Pi] \cdot 1/r_1}{1 + [\text{МП}] \cdot k_{12}/[\Pi] \cdot k_{21}} \quad (4)$$

Выражение в левой части этого уравнения представляет собой эффективную константу скорости полимеризации пропилена в присутствии МП ($(k_{\text{eff}}^1)_{\text{сп}}$), а произведение $k_{11} s_0 N^*$ — эффективную константу гомополимеризации пропилена в аналогичных условиях. Для того чтобы установить зависимость $(k_{\text{eff}}^1)_{\text{сп}}$ от соотношения концентраций мономеров в жидкой фазе $[\text{МП}]/[\Pi]$, нужно знать значение отношения констант k_{12}/k_{21} , которое может быть оценено из величин $r_1 = k_{11}/k_{12}$ и $r_2 = k_{22}/k_{21}$ и отношения констант гомополимеризации пропилена и МП в одинаковых условиях (k_{11}/k_{22}), определенного выше.

$$k_{12}/k_{22} = r_2/r_1 \cdot k_{11}k_{22} = 0,31/6,44 \cdot 43,7/17,0$$

Таким образом, подставляя величины r_1 и k_{12} , k_{21} в выражение (4), получим

$$(k_{\text{eff}}^1)_{\text{сп}} = k_{11} s_0 N^* \frac{1 + 0,155[\text{МП}]/[\Pi]}{1 + 0,125[\text{МП}]/[\Pi]} \quad (5)$$

Как следует из этого уравнения, величина $(k_{\text{eff}}^1)_{\text{сп}}$ незначительно зависит от соотношения концентраций мономеров в жидкой фазе. Фактически эта зависимость должна быть еще меньшей, если принять во внимание различие в концентрациях активных центров при полимеризации пропилена и МП.

Действительно, как показано на рис. 3, с учетом ошибки опыта, величина $(k_{\text{eff}}^1)_{\text{сп}}$ практически не зависит от соотношения $[\text{МП}]/[\Pi]$. Таким образом, существует удовлетворительное соответствие между данными, полученными при изучении кинетики сополимеризации МП и пропилена, (рис. 2 и табл. 2) и расчетными данными, полученными с использованием констант сополимеризации и величины k_{11}/k_{22} для последовательной полимеризации мономеров.

Если принять, что величина истинной константы скорости гомополимеризации пропилена k_{11} при 70° составляет, как было рассчитано в работе [10], $6,1 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$, то из величин r_1 , r_2 и $k_{11}k_{22}=2,6$ можно оценить значения трех других элементарных констант скоростей присоединения $k_{12}=-0,95 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$, $k_{21}=7,5 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$, $k_{22}=2,35 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$ (ранее из кинетических данных для этой величины было получено значение $2,2 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$ [8]).

Таким образом, результаты оценки значений констант скоростей роста и их числа при полимеризации пропилена и МП подтверждают сделанное предположение о причинах различий скоростей полимеризации указанных мономеров. Действительно, суммарная скорость полимеризации пропилена выше соответствующей величины для МП в ~ 4 раза, что обусловлено большим (\sim в 1,33 раза) числом центров роста и большим (в ~ 3 раза) значением константы скорости роста. Подобное явление отмечалось в других работах, посвященных сравнительному изучению реакций полимеризации этилена, пропилена и *n*-бутина [13], МП [14]. По-видимому, наиболее вероятной причиной изменения скорости реакции в этом ряду мономеров являются стерические затруднения, возрастающие по мере увеличения числа атомов углерода в мономере и его разветвленности. Вследствие различного пространственного строения молекул мономера и отличий в плотности упаковки макрочепей площади поперечного сечения соответствующих макромолекул не равны. Для макромолекул ПП и ПМП площадь по-

перечного сечения составляет 40 и 70 Å² соответственно [14]. В качестве катализатора использовали δ-TiCl₃ с удельной поверхностью $s_0=22,4 \text{ м}^2/\text{г}$ и, как показывает несложный расчет, при числе центров роста для пропилена порядка 10⁻² моль/моль TiCl₃, практически вся поверхность катализатора покрыта растущими макромолекулами [15]. Если рост макроцепей также происходит на всей поверхности гетерогенного катализатора, то число центров роста для МП должно быть меньше в ~1,7 раза (70 Å²/40 Å²).

Экспериментально оцененное отношение числа центров для пропилена и МП составляет 1,33. Однако здесь мы оперируем только понятием начальной поверхности TiCl₃ без учета тех изменений, которые претерпевает TiCl₃ сразу же после начала реакции полимеризации [16], поэтому полу-

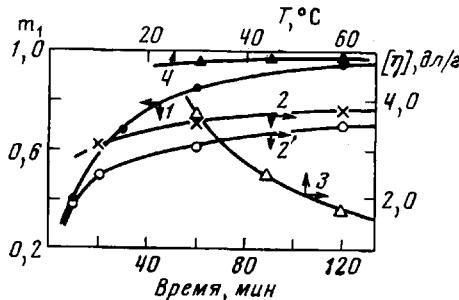


Рис. 4. Зависимости состава сополимеров от продолжительности полимеризации пропилена (1) и температуры реакции (4), характеристической вязкости сополимеров (2) и ПП (2') от продолжительности полимеризации пропилена и температуры реакции сополимеризации (3); m_1 – мольная доля пропилена в сополимере

чепная сходимость расчетных и экспериментальных данных удовлетворительна. Значения k_p для пропилена и МП отличаются еще больше, что, вероятно, обусловлено не столько разницей объемов молекул пропилена и МП, сколько заметным изменением реакционной способности по мере изменения пространственной конфигурации при переходе от пропилена к МП.

Полученные в ходе последовательной и совместной полимеризации пропилена и МП сополимеры исследовали методами ИК-спектроскопии, ДТА и рентгеноструктурного анализа. Детальное описание состава и строение этих сополимеров приведены в работе [10].

В случае последовательной полимеризации мономеров состав сополимера определяется соотношением длин блоков, образующихся при полимеризации каждого из сомономеров. Длину блока v_n можно рассчитать по уравнению

$$v_n = k_p [\text{МП}] \tau,$$

где τ – время полимеризации.

Из приведенного уравнения следует, что регулировать состав сополимера можно, варьируя концентрацию мономера или продолжительность полимеризации. На рис. 4 приведена зависимость состава сополимера от времени полимеризации первого мономера (пропилена) при постоянной его концентрации. Мольная доля пропиленовых звеньев в сополимере резко возрастает с увеличением времени полимеризации пропилена на первой стадии получения сополимера (кривая 1). При этом характеристическая вязкость сополимера также растет во времени (кривая 2). На этом же рисунке показана аналогичная зависимость $[\eta]$ для ПП. Величины $[\eta]$ сополимеров во всех случаях выше соответствующих значений для ПП, что является доказательством образования блок-сополимеров. С ростом температуры сополимеризации $[\eta]$ заметно падает (кривая 3), что наблюдалось также и при гомополимеризации МП [8]. При определении величин энергии активации роста для пропилена и МП было установлено, что значения их близки. Это подтверждает и слабая зависимость состава сополимеров от температуры реакции полимеризации, приведенная на рис. 4 (кривая 4).

Продукты совместной полимеризации пропилена и МП, содержащие до 30 мол.% пропилена, представляют собой каучукообразные вещества, хорошо растворимые в углеводородах. Повышение содержания пропилена в

сополимерах приводит к образованию твердых, порошкообразных продуктов. Растворимость их также значительно выше, чем у гомополимеров (табл. 2). Приведенные данные по растворимости являются одним из доказательств образования истинных сополимеров. Другим доказательством являются результаты исследования сополимеров методом ДТА. Температура плавления статистических сополимеров монотонно падает по мере уменьшения содержания пропилена в сополимерах. Однако падение температуры плавления выражено значительно слабее, чем это следовало бы ожидать для хаотически построенных сополимеров согласно уравнению Флори [17]. Такое отклонение от уравнения Флори и полученное из кинетических данных значение произведения $r_1r_2=2$ позволяют предположить наличие тенденции к образованию элементов блочной структуры.

Московский нефтеперерабатывающий
завод

Поступила в редакцию
5 II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. И. Якобсон, В. В. Америк, Д. В. Иванюков, Высокомолек. соед., A15, 2795, 1973.
2. G. Bussi, T. Simonacci, J. Polymer Sci., A2, 203, 1964.
3. С. М. Межиковский, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A9, 1243, 1967.
4. J. G. Chien, J. Polymer Sci., A1, 425, 1963.
5. R. Bertolazini, J. E. Barney, Analyt. Chem., 29, 281, 1957.
6. F. A. Keidel, Analyt. Chem., 31, 2043, 1959.
7. Ф. И. Якобсон, В. В. Америк, В. Ф. Петрова, В. Ш. Штейнбак, Д. В. Иванюков, Пласт. массы, 1970, № 3, 11.
8. В. Ш. Штейнбак, В. В. Америк, Ф. И. Якобсон, Д. В. Иванюков, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A15, 1621, 1973.
9. Ф. И. Якобсон, В. В. Америк, Д. В. Иванюков, В. Ф. Петрова, Ю. В. Киссин, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A13, 2699, 1971.
10. В. Ш. Штейнбак, Ю. В. Киссин, В. В. Америк, С. М. Межиковский, Ф. И. Якобсон, Д. В. Иванюков, Высокомолек. соед., A16, 2536, 1974.
11. H. Fineman, D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.
12. A. D. Count, J. Polymer Sci., C4, 49, 1963.
13. K. A. Hung, H. Schnecko, Makromolek. Chem., 154, 227, 1972.
14. D. R. Burfield, P. J. T. Tait, Polymer, 13, 315, 1972.
15. Ф. И. Якобсон, В. В. Америк, Д. В. Иванюков, Высокомолек. соед., A15, 2795, 1973.
16. G. Natta, I. Pasquon, Advancis Catalys., 11, 1, 1959.
17. P. J. Flory, Trans. Faraday Soc., 51, 848, 1955.