

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

1976

№ 3

УДК 541(64+127) : 547.256.2

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$

*B. M. Заплетняк, Э. Г. Зотиков, В. Л. Максимов,
Б. И. Сажин, А. В. Стәфееев, Р. Е. Прокопьев,
О. К. Харитонова*

Изучена зависимость от времени электропроводности каталитической системы полимеризации этилена $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, растворенной в *n*-гептане, при различных концентрациях и мольных соотношениях компонентов. Кинетика химических реакций в системе приближенно описана системой дифференциальных уравнений, включающих три медленных стадии. Константы скорости двух реакций определены по кинетическим кривым электропроводности системы, полученным в условиях протекания какой-либо одной реакции. Константа скорости третьей реакции определена решением на электронной вычислительной машине системы уравнений с использованием двух известных констант и кинетических кривых электропроводности, полученных в условиях протекания всех трех стадий. Рассчитаны кинетические кривые образования и гибели активных в полимеризации комплексов при различных концентрациях и соотношениях компонентов в системе. Показано, что ускорение дезактивации системы в присутствии мономера вызвано гибелю активных комплексов в процессе полимеризации при обрыве растущих полимерных цепей.

Характерной особенностью каталитической системы $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ при полимеризации этилена является то, что активность последней уменьшается во времени [1] как в присутствии мономера, так и в его отсутствие. Для выбора оптимальных условий полимеризации на этой системе необходимо знание кинетических закономерностей процессов образования и гибели активных центров полимеризации. Изучение этих закономерностей и является целью настоящей работы.

Кинетику химических реакций между компонентами исследуемой системы в *n*-гептане определяли по изменению электропроводности системы в процессе реакции. Методика измерения электропроводности системы описана в работе [2]. Для расчета констант скоростей химических реакций по кинетическим кривым электропроводности, а также для других расчетов, связанных с обработкой и интерпретацией экспериментальных данных, использовали электронную вычислительную машину «Минск-32».

В работе [2] показано, что реакция между $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в *n*-гептане протекает в несколько стадий, при этом имеет место последовательное восстановление ванадия в образующихся продуктах $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{2+}$. Количество стадий зависит от мольного соотношения $\text{Al} : \text{V}$. Для образования активного в полимеризации комплекса необходимо три молекулы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ на одну молекулу $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Активный комплекс В непосредственно образуется при взаимодействии одной молекулы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ с одной молекулой неактивного стабильного комплекса А, который можно назвать предактивным. В этом комплексе мольное соотношение $\text{Al} : \text{V} = 2$. В свою очередь комплекс А образуется из комплекса A_1 , в котором также мольное соотношение $\text{Al} : \text{V} = 2$.

На рис. 1, а показаны кинетические кривые электропроводности системы $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, растворенной в *n*-гептане при мольном соотношении $\text{Al} : \text{V}=2$, когда система неактивна. Начальный скачок электропроводности соответствует образованию комплекса A_1 при взаимодействии одной молекулы $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ с двумя молекулами $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$; последующий медленный рост электропроводности отражает переход комплекса A_1 в комплекс A , который происходит в отсутствие свободного $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в системе, поскольку в противном случае происходила бы

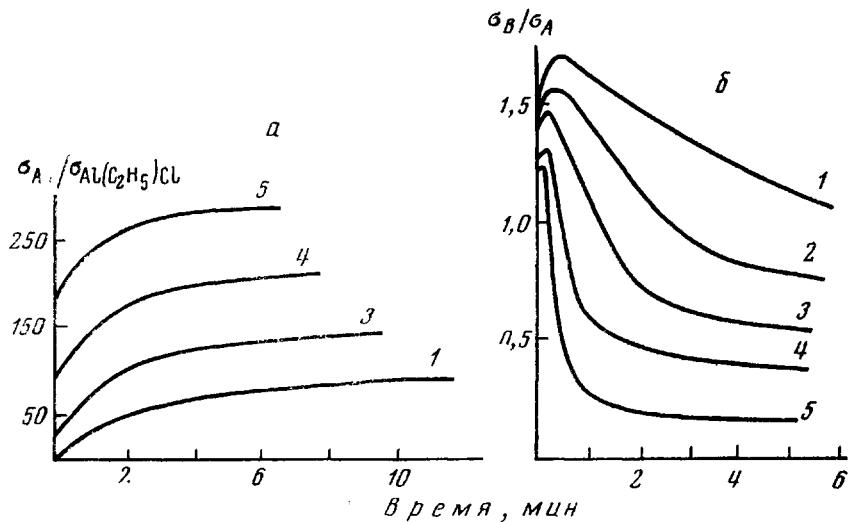


Рис. 1

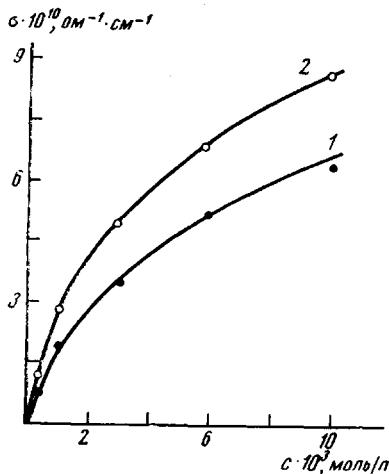


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика изменения электропроводности в процессе образования предактивного (а) ($\text{Al} : \text{V}=2$) и образования и распада активного (б) ($\text{Al} : \text{V}=3$) комплексов при 10 (1), 20 (2), 30 (3), 50 (4), 70° (5)

Рис. 2. Зависимости удельной электропроводности от концентрации для предактивного (1) и активного (2) комплексов в растворе при 30°

активация образующегося комплекса А. Добавление $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ к комплексу А (рис. 1, б) вызывает скачок электропроводности, соответствующий образованию активного комплекса В, а затем ее спад, отвечающий гибели активного комплекса и переходу его в конечные неактивные комплексы. Гибель активного комплекса и соответствующий спад электропроводности имеют место как в отсутствие свободного $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в системе ($\text{Al} : \text{V}=3$), так и при его избытке ($\text{Al} : \text{V} > 3$), причем избыток $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ускоряет гибель активного комплекса. Из рисунка видно, что скорость образования комплекса A_1 и скорость образования комплекса В из комплекса А на несколько порядков больше скорости образования комплекса А из комплекса A_1 . Поэтому общая скорость образования комплекса В в системе

$\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ определяется скоростью образования комплекса А. Для получения данных рис. 2 брали максимальные значения электропроводности на кривых при различных концентрациях исходного $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. При этом принимали, что максимальным значениям электропроводности отвечает полный переход исходного $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ в соответствующий комплекс. С учетом зависимости, приведенной на рис. 2, кинетические кривые электропроводности, отражающие образование комплекса А (рис. 1, б), перестроенные в координатах первого порядка, представляют

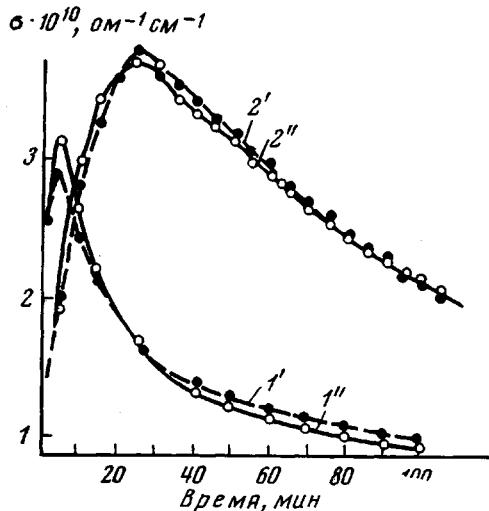


Рис. 3

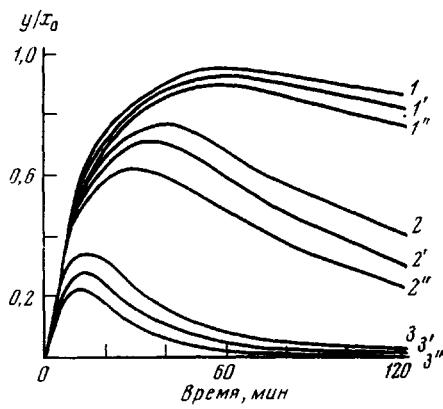


Рис. 4

Рис. 3. Экспериментальные (1', 2') и расчетные (1'', 2'') кинетические кривые электропроводности в процессе реакции при $\text{Al}:V=10$ и температурах 30 (1', 1'') и 7° (2', 2'')

Рис. 4. Кинетика образования и гибели активного комплекса при 30° для различных концентраций и соотношений компонентов, рассчитанная на ЭВМ при $\text{Al}:V=10$ (1, 1', 1''), 20 (2, 2', 2''), 30 (3, 3', 3'') и $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 = 10^{-5}$ (1, 1', 1''), 10^{-4} (2, 2', 2''), 10^{-3} моль/л (3, 3', 3'')

собой прямые линии. Аналогично, кривые, отражающие гибель комплекса В в отсутствие $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (рис. 1, б) при $\text{Al}:V=3$, перестроенные в координатах реакции второго порядка, также представляют собой прямые линии. Определенные по наклону прямых константы скоростей реакции образования комплекса А из комплекса А₁ и распада комплекса В при 30° соответственно равны: $k_1 = 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ и $k_2 = 2,9 \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$. Воспроизведимость результатов определения констант $\sim 10\%$. Определенные из температурных зависимостей k_1 и k_2 энергии активации соответствующих реакций равны $E_1 = 10 \text{ ккал}/\text{моль}$ и $E_2 = 13 \text{ ккал}/\text{моль}$.

Учитывая значения кинетических порядков медленных реакций образования комплекса А из комплекса А₁ и гибели комплекса В, а также тот факт, что реакции образования комплекса А₁ и образования комплекса В из комплекса А протекают на несколько порядков быстрее медленных реакций, можно составить следующую систему дифференциальных уравнений, описывающих кинетику реакций в системе $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ при мольных соотношениях $\text{Al}:V > 3$:

$$\left. \begin{array}{l} dx/dt = -k_1 x \\ dy/dt = k_1 x - k_2 y^2 - k_3 y z \\ dz/dt = -k_1 x - k_3 y z \\ dw/dt = k_2 y^2 + k_3 y z, \end{array} \right\} \quad (1)$$

где x , y , z , w — соответственно концентрации комплекса А₁, комплекса В, Al(C₂H₅)₂Cl и конечных комплексов в момент времени t . В начальный момент времени при $t=0$, $y=0$, $w=0$, $x=u_0$, $z=z_0-2u_0$ (где u_0 , z_0 — исходные концентрации VO(OC₂H₅)₃ и Al(C₂H₅)₂Cl в системе). Предполагается, что реакция гибели комплекса В в результате взаимодействия с Al(C₂H₅)₂Cl имеет первый порядок по комплексу В и Al(C₂H₅)₂Cl. Решение системы уравнений (1) позволяет при известных значениях констант скоростей реакции получить зависимости от времени концентраций различных комплексов в системе, а с учетом зависимости электропроводности от концентрации — и кинетические кривые электропроводности.

На электронной вычислительной машине Минск-32 решалась обратная задача определения константы k_3 по экспериментальным кинетическим

Рис. 5. Экспериментальная кинетика скорости v полимеризации этилена и расчетная кинетика образования и гибели активного комплекса в системе VO(OC₂H₅)₃—Al(C₂H₅)₂Cl при 30° и Al : V = 10

Рис. 6. Экспериментальная (1) и расчетная (2) кинетические кривые поглощения этилена $\varepsilon t_{\text{погл}}$ в процессе полимеризации при 30° и Al : V = 50

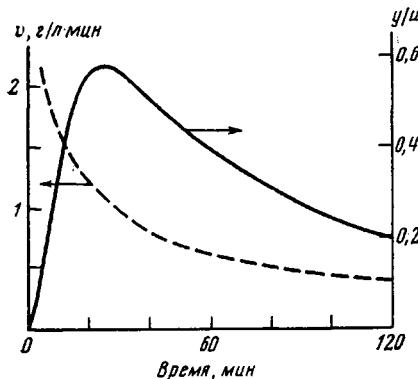


Рис. 5

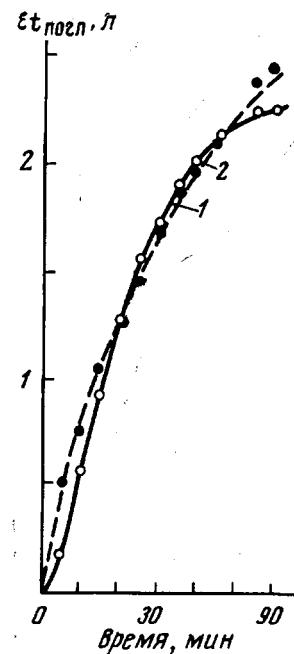


Рис. 6

кривым электропроводности. При этом подбиралось такое значение k_3 , чтобы определенная решением системы уравнений (1) с использованием значений определенных выше констант k_1 и k_2 кинетическая кривая электропроводности давала наименьшее отклонение от экспериментальной. Зависимость электропроводности системы от концентраций комплексов считалась линейной

$$\sigma = \alpha x + \beta y + \gamma w, \quad (2)$$

где σ — электропроводность системы в $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, α , β , γ — коэффициенты пропорциональности между электропроводностью и концентрацией соответствующих комплексов. Из рис. 2 видно, что для комплекса А и В линейные зависимости приближенно выполняются, и коэффициенты α и β были определены из этих зависимостей. Коэффициент γ определяли поиском на вычислительной машине одновременно с константой k_3 .

На рис. 3 приведены экспериментальные зависимости электропроводности от времени для катализитической системы VO(OC₂H₅)₃—Al(C₂H₅)₂Cl, растворенной в *n*-гептане (при $[\text{VO(OC}_2\text{H}_5)_3] = 0,01$ моль/л, Al : V = 10 и температурах 30 и 7°), и расчетные кривые, соответствующие минимальному отклонению от экспериментальных. Расчетным кривым отвечают значения констант $k_3 = 0,08$ и $0,01$ л/моль·сек при 30 и 7° соответственно.

Определенная по этим двум значениям для соответствующей реакции $E_3 = -12 \text{ ккал/моль}$.

На рис. 4 приведены кинетические кривые образования и гибели комплекса В при 30° , различных исходных концентрациях $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ и мольных соотношениях Al : V , рассчитанные на электронной машине решением системы уравнений (1) при указанных выше значениях k_1, k_2, k_3 . Видно, что доля комплекса В по отношению к исходному $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ в максимуме кривых растет с уменьшением концентрации исходного $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ и мольного соотношения Al : V , достигая 94% при $u_0 = 10^{-5} \text{ моль/л}$ и $\text{Al : V} = 10$.

Сопоставление расчетной кинетической кривой образования и гибели комплекса В в системе $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и кинетической кривой скорости полимеризации этилена на этой системе при тех же условиях (рис. 5) показывает, что в присутствии мономера дезактивация происходит значительно быстрее. По-видимому, в процессе полимеризации имеет место дополнительный механизм гибели комплекса В. Можно предположить, что гибель комплекса В происходит в результате обрыва растущей полимерной цепи при взаимодействии с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. В этом случае система дифференциальных уравнений, описывающих кинетику реакции в системе $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в процессе полимеризации этилена, может быть представлена в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} dx/dt &= -k_1 x \\ dy/dt &= k_1 x - k_2 y^2 - k_3 y z - k_u m y \\ dz/dt &= -k_1 x - k_3 y z - k_o R_2 z \\ dR_1/dt &= k_u m y - k_p m R_1 \\ dR_2/dt &= k_p m R_1 - k_o R_2 z \\ dM/dt &= k_u m y + k_p m (R_1 + R_2), \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где k_u, k_p, k_o — соответственно константы скоростей реакций инициирования, роста и обрыва полимерной цепи, $\text{л/моль}\cdot\text{сек}$, R_1 — концентрация первичных полимерных радикалов, моль/л , R_2 — концентрация всех полимерных радикалов, кроме первичных, моль/л , m — концентрация полимеризующегося этилена, моль/л , M — концентрация этилена, поглощенного в результате полимеризации, моль/л .

На рис. 6 приведены рассчитанная на ЭВМ и экспериментальная кинетическая кривая поглощения этилена в процессе полимеризации при 30° , $u_0 = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, $\text{Al : V} = 50$ и постоянной концентрации полимеризующегося этилена $m = 0,134 \text{ моль/л}$. Концентрация поглощенного этилена дана в молях на литр гептанового раствора, содержащего каталитическую систему, полимеризующийся этилен и образующийся полимер. Расчетная кривая получена при следующих значениях констант скоростей реакций: $k_1 = 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$, $k_2 = 1,0 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$, $k_3 = 0,08 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$, $k_u = 0,45 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$, $k_p = 500 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$, $k_o = 0,45 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$. Удовлетворительное совпадение расчетной и экспериментальной кривой позволяет допустить, что основные механизмы образования и гибели активных центров полимеризации в каталитической системе $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (число, порядок, константы скоростей реакций) учтены правильно. В соответствии с приведенной схемой реакции и значениями констант основной причиной потери активности системы $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ является гибель активных центров в процессе полимеризации при обрыве полимерных цепей.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
23 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Андреева, Л. С. Варфоломеева, В. М. Заплетняк, В. Л. Максимов, А. В. Стafeев, Б. И. Сажин, О. К. Харитонова, Пласт. массы, 1970, № 5, 23.
2. О. К. Харитонова, Р. Е. Прокофьев, В. Л. Максимов, А. В. Стafeев, В. М. Заплетняк, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., B14, 28, 1972.