

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1977

УДК 541.64:543.544:547.313

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО- МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛИГОМЕРОВ ЭТИЛЕНА И ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ВЫСШИХ ОЛЕФИНОВ

*Матковский П. Е., Нестеренко Г. Н., Старцева Г. П.,
Руссиян Л. Н., Белова В. Н., Семенов А. А.,
Брикенштейн Х.-М. А., Соколов Д. Н.*

Разработана методика газохроматографического определения ММР (\bar{M}_n , \bar{M}_w и \bar{M}_w/\bar{M}_n) олигомеров этилена и фракционного состава продуктов диспропорционирования высших олефинов. Показано, что олигомеры, получаемые олигомеризацией этилена на системе $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$ — модификатор, представляют собой α -олефины $C_4 - C_{36}$ с четным числом углеродных атомов. Эти олигомеры имеют дискретно-непрерывное наиболее вероятное ММР (распределение Шульца — Флори). Установлено, что при диспропорционировании октена-1 на системе $WCl_6 - Sn(\kappa-C_4H_9)_4$ паряду с тетрадеценом-7 и этиленом образуются олефины $C_3 - C_{13}$ с четным и нечетным числом углеродных атомов. Высказано предположение о том, что олефины $C_3 - C_{13}$ образуются в результате диспропорционирования изомеризованных октенов.

При экспериментальном определении ММР полиолефинов обычно используют различные модификации методов фракционирования, седиментации или гель-хроматографии [1]. Выделяемые в ходе нахождения ММР фракции во всех случаях содержат молекулы не одинаковой массы, а набор макромолекул с существенно различающимися массами. При этом макромолекулы с одними и теми же массами обычно попадают в ряд смежных фракций.

Трудность учета влияния перекрывания фракций на характеристики ММР, а также трудоемкость и недостаточно высокая точность существующих методов установления ММР полидисперсных высокомолекулярных полимеров ограничивают возможность использования получаемой информации о ММР полиолефинов для количественного обоснования механизмов полимеризации. Поэтому решение теоретических вопросов каталитической полимеризации олефинов с помощью анализа ММР продуктов более оправдано производить на примере изучения гомофазных процессов. С этой точки зрения наиболее подходящей моделью являются процессы олигомеризации этилена на гомогенных моноцентровых комплексных катализаторах. Продукты, получаемые в процессе олигомеризации этилена на одной из таких систем ($TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$) в бензоле и толуоле при 20°, представляют собой смесь олефинов $C_4 - C_{36}$ с четным числом углеродных атомов.

Упоминавшиеся методы нахождения ММР высокомолекулярных полиолефинов не применимы при изучении ММР олигоолефинов. Для решения этой задачи нами разработан хроматографический метод нахождения ММР. В настоящей работе описаны условия его применимости, методика нахождения и характеристика ММР образующихся продуктов.

Определение ММР олигомеров этилена, полученных на системе

$TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$ в бензole или толуоле при 20° , а также анализ продуктов диспропорционирования высших α -олефинов на системе $WCl_6 - Sn(n-C_4H_9)_4$ производили методом ГЖХ на хроматографах «Цвет-3» и «Хром-4» с ионизационно-пламенными детекторами. Скорость предварительно очищенного газа-носителя (азот, аргон, гелий) составляла ~ 40 мл/мин, скорость водорода ~ 30 , воздуха ~ 300 мл/мин. Пробу в хроматограф с помощью микроширица вводили после того, как температура испарителя достигала $300 - 350^\circ$. При хроматографировании олигомеров и олефинов использовали колонки из нержавеющей стали ($0,4 \times 70 - 0,4 \times 300$ см), заполненные хроматоном NAWDMCS с 3,0% силикона OV-17 или хезасорбом AW с 15% апиезона-L. В ходе количественного анализа образцы хроматографировали в режиме программирования температуры от 20 до 320° со скоростью подъема температуры 4, 6, 8 и 12 град/мин (преимущественно 8 град/мин). Объем проб изменяли от 0,5 до 5,0 мкл.

Идентификацию полученных на хроматограмме пиков производили методом добавок известных углеводородов и путем сравнения с хроматограммами смесей углеводородов $C_6 - C_{36}$ заданного состава.

При анализе олигомеров, полученных в изотермических условиях в кинетической области при температурах, не превышающих $\pm 25^\circ$, и давлениях этилена 20–30 ат даже при нагревании колонки до 300° в течение 3 час., дрейф нулевой линии не наблюдался, что свидетельствует о полном разделении олигомера на индивидуальные углеводороды и об отсутствии в продуктах реакции олигомерных молекул с длиной цепи более 36 углеродных атомов. Следует отметить, что в процессе синтеза олигомеров в указанных выше условиях воскообразные, плохо растворимые в бензole и толуоле олигомеры не образуются. После отделения небольшого количества полиэтилена ($\sim 1 - 2\%$ от веса этилена, израсходованного в процессе олигомеризации) и промывки его бензолом (фильтрат присоединяли к основному продукту) реакционная масса представляла собой однородную, прозрачную и неокрашенную жидкость. При хроматографировании олигомеров, содержащих воскообразную часть, дрейф нулевой линии наблюдался.

Для выяснения возможности и условий количественного анализа олигомеров был определен характер зависимости сигнала детектора от числа метиленовых групп в молекуле углеводорода. Было установлено, что при введении одинаковых по весу проб углеводородов C_{12} , C_{15} и C_{17} (например, 1 мкл 2%-ного раствора в толуоле) положение пика изменяется, а величина сигнала остается постоянной и изменяется пропорционально с изменением величины пробы (1, 2 и 3 мкл) (рис. 1). Это значит, что положение пика зависит от молекулярной массы, а площадь пика — от весовой концентрации индивидуального компонента смеси.

Количественную обработку хроматограмм производили по площади пиков. Кривые ММР строили по трем показателям: 1 — по высотам пиков h ; 2 — по площадям пиков, найденным методом триангуляции S_t ; 3 — по площадям пиков, определенным взвешиванием вырезанных пиков S_b ($S_b =$ вес пика/вес 1 см^2 бумажной ленты). Из рис. 2 видно, что все три метода дают практически совпадающие результаты.

В процессе отмычки олигомера и при введении пробы в испаритель с помощью микроширица невозможно было предотвратить потери бутенов. Поэтому концентрацию бутенов в зоне реакции после прекращения олигомеризации и их выход определяли независимо хроматографическим методом по анализу газовой фазы на хроматографе с катарометром (ХЛ-4), или на хроматографе «Цвет-3» с ионизационно-пламенным детектором. Хроматографирование газовой фазы производили при комнатной температуре на колонке из нержавеющей стали ($0,4 \times 100$ см), заполненной окисью алюминия с 15% апиезона с использованием четырехходового крана-пробоотборника.

Обработка хроматограмм газовой фазы позволяет определить объемное содержание и парциальное давление бутена в газовой фазе. Обычно парциальное давление бутена не превышало 0,7 ат (область закона Генри), что позволило рассчитывать концентрацию бутена в жидкой фазе по формуле $c_{\text{бутена}} = K_g \cdot P_{\text{бутена}}$. Константа Генри K_g для бутенов при 20° в смеси бензола и олигомера (1:1) равна 2,25 моль/л·атм. Выход бутена ($Q_{\text{бутена}}$)

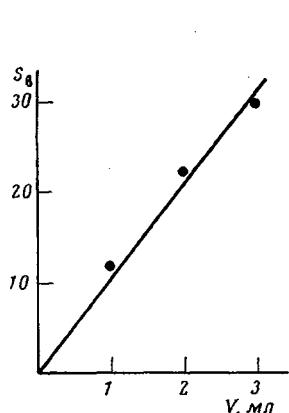


Рис. 1

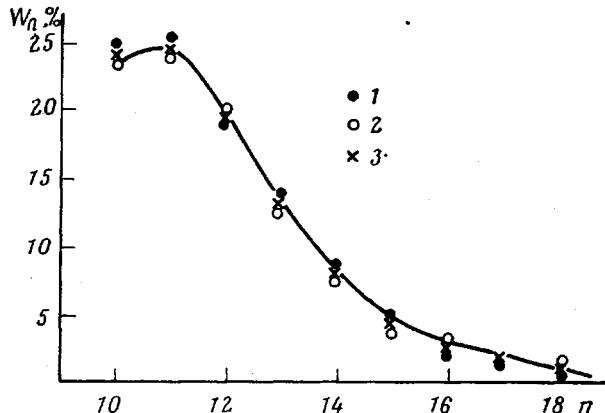


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость площади пика от объема пробы

Рис. 2. Воспроизводимость результатов обработки хроматограмм различными методами (олефины C₄—C₈ предварительно отогнаны):

1 — по высотам пиков; 2 — по площади пиков, найденным методом триангуляции; 3 — по площадям пиков, найденным взвешиванием; W_n — весовая доля олефина с числом углеродных атомов n во фракции C₁₀—C₂₆

определяли с учетом разбавления реакционной массы продуктами реакции, т. е. в формуле $Q_{\text{бутена}} = c_{\text{бутена}} \cdot V_{\text{ж.ф}}$ использовали исправленное значение объема жидкой фазы $V_{\text{ж.ф}}$

$$V_{\text{ж.ф}} = V_{\text{бензола}} + \frac{\Sigma \Delta V \cdot 28}{24.2 \cdot 0.84},$$

где $\Sigma \Delta V$ — количество израсходованного в процессе олигомеризации этилена, л; 0,84 — средняя плотность олигомера, г/мл. После этого находили суммарный выход олефинов C₆—C₃₆ ($Q_{\text{C}_6-\text{C}_{36}}$).

$$Q_{\text{C}_6-\text{C}_{36}} = Q_{\text{общ}} - Q_{\text{бутена}}$$

Типичные хроматограммы жидкой фазы после завершения олигомеризации приведены на рис. 3. Из этого рисунка видно, что олигомеры этилена характеризуются дискретным ММР в том смысле, что весь продукт методами газожидкостной препаративной хроматографии (или четкой ректификации) можно разделить не на широкие сложные фракции, как это имеет место при фракционировании высокомолекулярных полиолефинов, а на индивидуальные углеводороды с четным числом углеродных атомов. Фактически дискретная функция распределения олигомеров этилена по массам является непрерывной в том смысле, что распределение образуют все гомологи ряда. Для того чтобы из дискретной функции получить непрерывную, необходимо каждое ее значение разделить на 28 (молекулярная масса этилена). Это приводит к получению кривой ММР по степеням олигомеризации. В таблице приведены результаты обработки одной из хроматограмм, представленных на рис. 3.

Вначале определяли ширину основания l и высоту пиков h , а затем с учетом коэффициента пропорциональности K — площадь пика S_i для олефинов с числом звеньев этилена i . Исходя из баланса продуктов олигоме-

ризации, принимали, что $\sum_{i=3}^{18} S_i$ соответствует общему выходу олефинов

C_6-C_{36} . Учитывая это, по значениям S_i определяли выход Q_i , г, количество молей N_i и весовую долю W_i , %, каждого члена гомологического ряда олефинов C_6-C_{36}

$$Q_i = \frac{Q_{(C_6+C_{36})}}{\sum_{i=3}^{18} S_i} \cdot S_i; \quad N_i = \frac{Q_i}{M_i}; \quad W_i = \frac{Q_i}{Q_{\text{общ}}} \cdot 100,$$

где M_i — молекулярная масса олефина с числом звеньев этилена i ; $Q_{\text{общ}}$ — общий выход олигомеров.

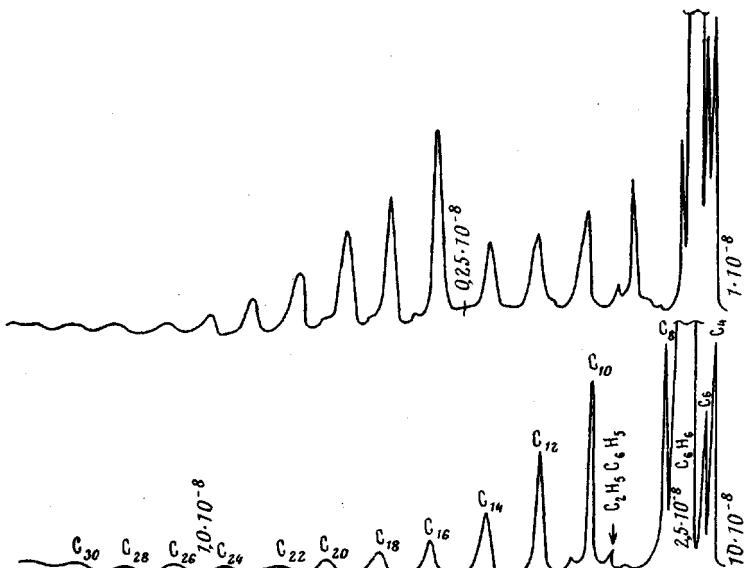


Рис. 3. Хроматограммы жидкой фазы после завершения олигомеризации этилена в среде бензола при 20° и давлении этилена 25 ат

Зависимость N_i от i представляет собой дифференциальную функцию числового распределения по степеням олигомеризации. Видно (таблица), что мольный выход N_i олефинов в продуктах олигомеризации монотонно понижается с повышением степени олигомеризации i . Дифференциальные кривые числового распределения по степеням олигомеризации более наглядны, чем дифференциальные кривые ММР. Они спрямляются в координатах $\lg N_i - i$ (рис. 4). Это свидетельствует о том, что олигомеры, получаемые в процессе олигомеризации этилена на системе $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$, характеризуются наиболее вероятным распределением (распределение Шульца — Флори).

Полученные хроматографическим методом и приведенные в таблице данные позволяют рассчитать среднечисленную \bar{M}_n и средневесовую \bar{M}_w молекулярные массы, а также коэффициент полидисперсности γ продуктов олигомеризации и эффективность катализатора f . Для этого необходимо определить общее число молей, образовавшихся в процессе олигомеризации олефинов или нулевой момент ММР Z_0 . По определению он равен сумме мольных долей индивидуальных олефинов в продуктах олигоме-

ризации $Z_0 = \sum_{i=2}^{\infty} N_i$. Зная общий выход олигомера и число образовавшихся олигомерных молекул, находим \bar{M}_n и f

$$\bar{M}_n = \frac{Q_{\text{общ}}}{Z_0} = \frac{Q_{\text{общ}}}{\sum_{i=2}^{\infty} N_i}; \quad f = \frac{\sum_{i=2}^{\infty} N_i}{[\text{TiCl}_4]_0 \cdot V_{\text{бензола}}}$$

Средневесовую массу продуктов олигомеризации определяем после нахождения вкладов отдельных олефинов ($W_i M_i$) в \bar{M}_w

$$\bar{M}_w = \sum_{i=2}^{\infty} W_i M_i$$

После этого находим коэффициент полидисперсности

$$\gamma = \bar{M}_w / \bar{M}_n$$

Описанный метод определения ММР продуктов олигомеризации этилена применим также для определения фракционного состава продуктов диспропорционирования высших олефинов. Типичная хроматограмма реакционной массы жидкой фазы после завершения диспропорционирования октена-1 на системе $\text{WCl}_6 - \text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ в бензоле при 75° ($\text{Sn}/\text{W} = 2,0$) приведена на рис. 5. Видно, что основным продуктом реакции (как

Расчет $\bar{M}_n, \bar{M}_w, \gamma$ и f по результатам хроматографического анализа олигомера этилена, полученного на системе $\text{TiCl}_4 - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{AlCl}_3$ — модификатор в среде бензола (0,2 л) при 20° *.
 $(P_{\text{этилена}} = 25 \text{ ат}; \text{TiCl}_4 1,0 \text{ г/л}; \text{Al/Ti} = 8,0)$

i	C_{2i}	M_i	Khl	S_i	$Q_i, \text{ г}$	$W_i, \%$	$W_i M_i$	$N_i, \text{ моли}$
2	C_4	56	—	—	18,90	16,85	9,44	0,3370
3	C_6	84	4,4-123,5	1976	27,41	24,43	20,52	0,32637
4	C_8	112	7-178	1245	17,27	15,39	17,24	0,15422
5	C_{10}	140	7-140,5	983	13,68	12,15	17,62	0,09741
6	C_{12}	168	7,5-9,1	682,5	9,47	8,44	14,18	0,05634
7	C_{14}	196	12-48	575	7,98	7,11	13,94	0,04070
8	C_{16}	224	14-30,5	427	5,92	5,28	11,83	0,02645
9	C_{18}	252	16-18,5	296	4,11	3,66	9,22	0,01630
10	C_{20}	280	18,5-11,5	213	2,96	2,63	7,37	0,01055
11	C_{22}	308	20-7,3	146	2,02	1,80	5,56	0,00658
12	C_{24}	336	20-4	80	1,11	1,00	3,32	0,00330
13	C_{26}	364	0,4-25-5,5	55	0,76	0,68	2,47	0,00210
14	C_{28}	392	0,4-25-3	30	0,42	0,37	1,45	0,00106
15	C_{50}	420	0,4-22-1,5	13,2	0,18	0,16	0,68	0,000435
16	C_{32}	448	0,4-15-0,5	3	0,042	0,037	0,166	0,000092

* $Q_{\text{общее}} = 112,2 \text{ г}; Q_{C_6-C_{32}} = 93,3 \text{ г}; \Sigma S_i = 6724,7; \bar{M}_w = 134,43; \Sigma N_i = 1,078; \bar{M}_n = 104; \gamma = 1,29; f = 1000 \text{ молей олефина/1 моль TiCl}_4$.

и ожидалось) является тетрадецен. Наряду с ним и нецрореагировавшим октеном-1 в жидкой фазе присутствуют олефины с четным и нечетным числом углеродных атомов ($C_9, C_{10}, C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{16}$), а в газовой фазе — этилен, пропилен и бутены. Образование олефинов C_3-C_{13} можно объяс-

нить протеканием реакций перекрестного диспропорционирования изомеризованных на системе $\text{WCl}_6-\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ октеноов (-1, -2, -3, -4). Гексадециен в продуктах реакции появляется, видимо, в результате катализитической димеризации октена-1.

Четкое разделение олефинов, различающихся по строению лишь одной метиленовой группой, позволяет производить и количественный хроматографический анализ продуктов диспропорционирования смесей высших олефинов. Этот анализ производили обычно с помощью дозирования известного количества свидетеля (например, олефина C_{18}).

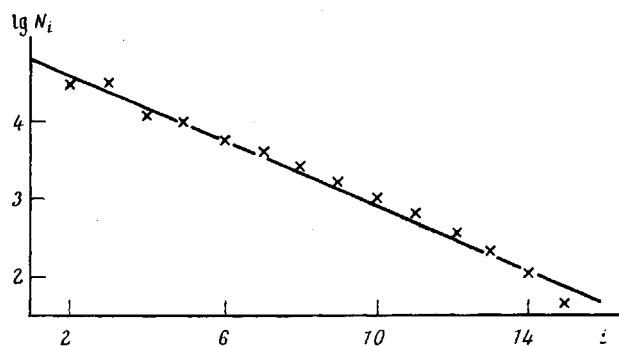


Рис. 4. Полулогарифмическая анаморфоза дифференциальной кривой числового распределения продукта олигомеризации этилена по степеням олигомеризации i (таблица)

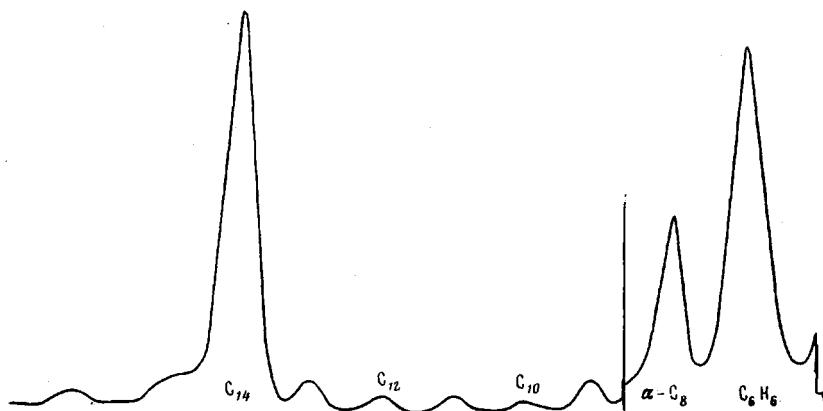


Рис. 5. Хроматограмма жидкой фазы после завершения диспропорционирования октена-1 в среде бензола при 75°

Следует отметить, что результаты определения ММР олигомеров этилена методом ГЖХ находятся в полном соответствии с результатами, полученными при выделении индивидуальных олефинов методом четкой ректификации. Хроматографический метод нахождения ММР характеризуется рядом достоинств: простотой интерпретации хроматограмм, малой трудоемкостью и высокой производительностью (длительность анализа 30–60 мин.), незначительным расходом продуктов в ходе анализа; хорошей воспроизводимостью определения \bar{M}_n , \bar{M}_w и γ ($\pm 3\%$) и высокой точностью количественного анализа ($\pm 1,0$ отн. % для индивидуальных олефинов C_8-C_{28}). Использование вычислительной техники при обсчете хроматограмм позволяет еще более понизить трудоемкость и

повысить точность метода. Хроматографический метод определения ММР олигомеров этилена может быть использован для контроля технологического процесса, а получаемая при этом информация о ММР образующихся продуктов — для экспериментальной проверки кинетической модели процесса олигомеризации.

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, Кинетический метод в синтезе полимеров, «Химия», 1973, стр. 344.