

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

№ 12

1978

УДК 541.64 : 547 (313.3+256.2)

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА
НА ГОМОГЕННОЙ СИСТЕМЕ $V(C_5H_7O_2)_3 - R_2AlCl$

Бокарева Н. В., Цветкова В. И., Дьячковский Ф. С.

Исследована кинетика полимеризации этилена на гомогенной системе $V(C_5H_7O_2)_3 - R_2AlCl$, где R – изо-Би или Et, в среде толуола. При температурах -20° , -30° , -43° показано изменение порядка реакции по мономеру от первого к нулевому с повышением его концентрации. Это указывает на наличие стадии координации мономера с активным центром. Предложено уравнение, описывающее закономерности роста молекулярной массы ПЭ с учетом координации этилена. Оценена константа равновесия стадии координации этилена и константа скорости его внедрения по активной связи Me–C.

При рассмотрении причин, обуславливающих высокую каталитическую активность комплексных катализаторов в реакциях полимеризации виниловых мономеров, существенное значение отводится актам координации мономера, в результате которых может происходить изменение электронной структуры активного центра и мономера и повышение их реакционной способности. В некоторых работах рассматривается также возможность увеличения реакционной способности активного центра вследствие изменения его конфигурации при координации мономера [1, 2].

Двухступенчатый механизм роста полимерной цепи в настоящее время можно считать общепринятым [3–6]. Однако экспериментальные доказательства и количественные данные, характеризующие отдельные стадии этого процесса — акты координации и внедрения мономера по активной связи Me–C, — немногочисленны. Например, изменение порядка реакции по мономеру от первого к нулевому, которое можно ожидать исходя из двухступенчатого механизма реакции роста, отмечалось лишь в отдельных случаях при полимеризации и олигомеризации пропилена [7–9].

Представление об обратимой координации этилена было использовано Н. М. Чирковым для объяснения низких значений энергии активации и предэкспоненциального множителя, которые были получены при исследовании полимеризации этилена в присутствии каталитической системы триацетилацетонат ванадия — диэтилалюминийхлорид [10].

В настоящей работе использовали указанную каталитическую систему и исследовали влияние концентрации этилена на скорость полимеризации и молекулярную массу образующегося продукта при различных условиях осуществления процесса с целью исследования основных актов этого процесса и проверки гипотезы о двухстадийном механизме реакции роста.

Методика изучения кинетики полимеризации описана в [11]. В ходе опыта давление этилена в реакционном сосуде поддерживали постоянным. Скорость полимеризации определяли по расходу этилена из колбы известного объема за единицу времени. Толуол марки х.ч. очищали по методике [12], последнюю перегонку осуществляли в вакууме над алюмогидридом лития непосредственно перед началом полимеризации.

Триацетилацетонат ванадия (VA_3) получали по методике [13], Et_2AlCl и $(изо-Bu)_2AlCl$ использовали в виде 20%-ного раствора в толуоле. Этилен был представлен ВНИИОлефин (г. Баку). Содержание этилена 99,6%, основная примесь – этан. Очистку этилена проводили на установке перемораживанием в ловушке, охлаждаемой жидким азотом, и пропусканием через колонку с восстановленным пиролюзитом. Содержание кислорода после очистки не превышало 1 м.д.

Характеристическую вязкость растворов ПЭ измеряли в тетралине при 130° в вискозиметре типа Убеледе. Для расчета молекулярной массы использовали формулу $\eta = 5,1 \cdot 10^{-4} M_w^{0,725}$ [14]. ММР оценивали с помощью метода температурного осаждения полимеров [15]. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10. Кинетические данные по полимеризации этилена получены при концентрациях VA_3 0,87–2,65 $\cdot 10^{-4}$ моль/л, мольных соотношениях $R_2AlCl : VA_3$ от 13 : 1 до 50 : 1, в интервале температур от -43 до $+30^\circ$, в среде толуола при давлениях этилена 80–700 тор. Давление этилена в ходе опыта поддерживали постоянным.

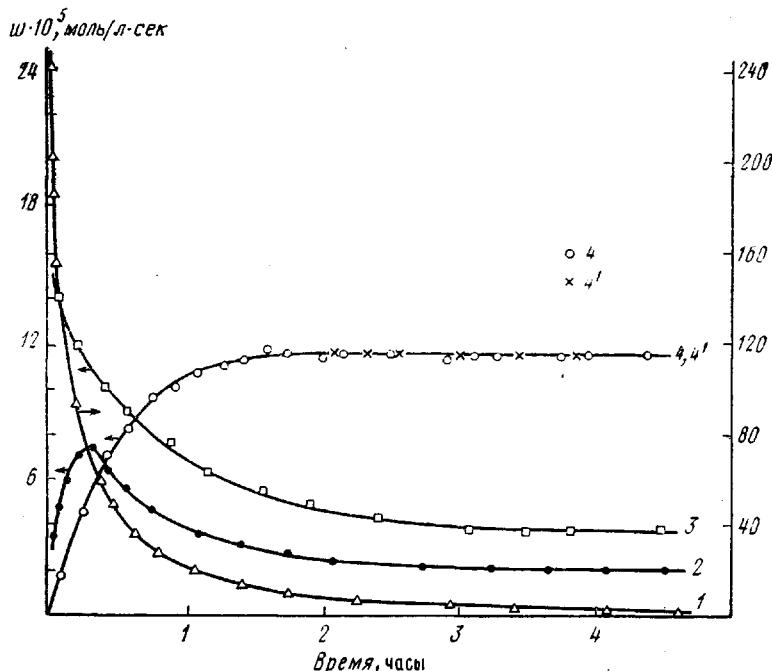


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации этилена на системе $VA_3 - Et_2AlCl$ (1–3) и $(изо-Bu)_2AlCl$ (4, 4'); $[VA_3] \cdot 10^{-4} = 0,87$ (1, 2) и $2,65$ моль/л (3, 4, 4'); $[M] = 0,07$ (1) и $0,03$ моль/л (2–4, 4'); $T, {}^\circ C +30$ (1); -5 (2, 3); -30 (4, 4') $[Al] : [V] = 13$ (2), 50 (1, 3, 4, 4'); 4' – этилен подан в систему после двухчасовой выдержки катализатора

На рис. 1 приведены три типа кинетических кривых полимеризации этилена, характер которых объясняется различием скоростей образования и гибели активных центров в зависимости от условий.

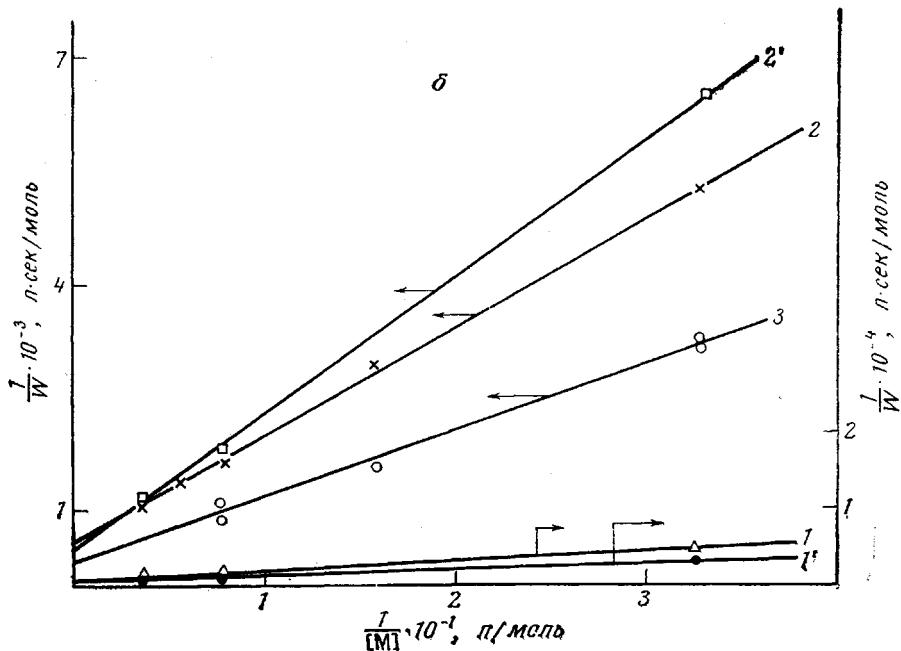
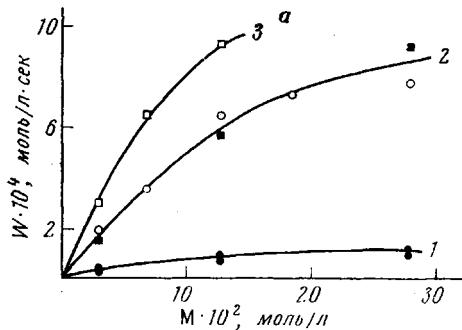
Для кривой первого типа (кривая 1) скорость максимальна в начальный момент, уменьшение активности, как и в работе [10], в ходе всего процесса удовлетворительно описывается законом, соответствующим бимолекулярной гибели активных центров. В этом случае начальная эффективная константа скорости $k_{\text{эфф}} = \frac{w_{\text{нат}}}{c_v[M]} = 470 \text{ л/моль·сек}$

(c_v – концентрация VA_3).

При -5° характер кинетических кривых сохраняется (рис. 1, кривые 2, 3), но падение скорости происходит медленнее. Эффективные константы скорости для этих случаев меняются в интервале 30–50 л/моль·сек для концентрации VA_3 0,87–2,65 $\cdot 10^{-4}$ моль/л. Бимолекулярный закон гибели активных центров описывает процесс в течение первых двух часов, после чего устанавливается практически постоянная скорость (изменение не более 10% за 4 часа).

При соотношениях $[Al] : [V] < 20$ на кинетической кривой (рис. 1, кривая 2) появляется максимум, который с увеличением этого соотношения смещается к оси ординат и при $[Al] : [V] = 50$ кривая принимает такой же вид, как кривая 1. Наличие максимума свидетельствует о периоде ускорения, связанным с образованием активных центров полимеризации. После максимума падение скорости происходит по биомолекулярному, как описано выше, закону. Дальнейшее увеличение соотношения $[Al] : [V]$ приводит к повышению начальной скорости и уменьшению времени полупревращения. Повышение концентрации мономера в этом случае способствует более быстрому достижению максимальной скорости.

Рис. 2. Зависимость стационарной скорости полимеризации от концентрации этилена в координатах $w_{\text{п}} - \frac{1}{w_{\text{п}}} - \frac{1}{[M]}$ (б);
 $[VA_2] = 2,65 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[Al] : [V] = 50$; $T = -43$ (1, 1'), -30 (2, 2') и -20° (3)



На начальном участке кривой, характеризующем повышение активности системы во времени, для одинакового времени скорость полимеризации возрастает пропорционально квадрату концентрации мономера.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что и мономер, и алюминийорганическое соединение в определенных условиях оказывают влияние на скорость формирования активных центров, однако этот вопрос требует дальнейшего исследования.

Характер кинетических кривых, полученных при использовании в качестве сокатализатора $(изо-Bu)_2AlCl$, являющегося менее сильным алки-

лирующим и восстанавливающим агентом, чем Et_2AlCl , свидетельствует о более медленной скорости формирования активных центров и существенном повышении стабильности системы. Например, при -30° и $[\text{Al}]:[\text{V}]=50$ (кривая 4) в течение двух часов происходит постепенное возрастание скорости, а затем длительное время (4–5 час.) скорость остается постоянной. Формирование активных центров в этом случае происходит без участия мономера. Об этом свидетельствует тот факт, что при выдерж-

Таблица 1

**Зависимость стационарной скорости полимеризации
от концентрации этилена и от температуры
($\text{VA}_3=2,65 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{Al}]:[\text{V}]=50$)**

$T, {}^\circ\text{C}$	[M], моль/л	$w_\pi \cdot 10^4$, моль/л·сек	$k_{\text{эфф}}$, л/моль·сек	k_c
-20	0,031	3,0	36,5	$3,3 \pm 2$
	0,063	6,6	39,9	
	0,126	9,3	28,0	
-30	0,031	1,9	23,0	$2,9 \pm 2$
	0,031	1,4	16,9	
	0,063	3,4	20,2	
	0,126	6,3	19,0	
	0,126	5,6	15,0	
	0,182	7,2	15,1	
	0,277	7,8	9,0	
	0,277	9,4	12,3	
	0,031*	1,4	16,4	
	0,126*	4,0	11,9	
-43	0,031	0,2	2,5	$2,8 \pm 1,5$
	0,031	0,2	2,7	
	0,126	0,6	1,9	
	0,126	0,7	2,1	
	0,277	1,1	1,6	
	0,277	0,9	1,3	

* Концентрация дейтероэтилена.

ке каталитической системы в толуоле без мономера (2 часа) после подачи этилена сразу устанавливается стационарная скорость полимеризации (кривая 4'), которая связана с начальной концентрацией VA_3 прямо пропорциональной зависимостью. Время достижения стационарной скорости обратно пропорционально начальной концентрации катализаторов.

Для этого случая была исследована зависимость стационарной скорости полимеризации от концентрации этилена при температурах $-20, -30, -43^\circ$. Каталитическая система формировалась в отсутствие этилена путем выдержки смеси компонентов в течение 2 час. при -30° . Затем устанавливали нужную температуру и подавали мономер. Концентрацию мономера меняли в ходе одного опыта или проводили серию опытов при разных концентрациях мономера, однако первым этапом всегда был контроль скорости полимеризации при следующих условиях: температура -30° , концентрация этилена 0,031 моль/л. В одной серии разброс значений скорости полимеризации не превышал 10–15%.

Как видно из рис. 2, а, с повышением концентрации мономера появляется тенденция к изменению порядка реакции по мономеру от первого к нулевому.

Отклонение от прямой пропорциональности наблюдается уже при изменении концентрации мономера от 0,031 до 0,126 моль/л. Скорость при этом увеличивается в три раза. Такой же эффект наблюдается при полимеризации дейтероэтилена (табл. 1).

Эти зависимости могут свидетельствовать о том, что реакция роста цепи происходит в две стадии по схеме



где n_o , n_p , $(n_p M)$ — общее число активных центров, центров роста и центров роста, скоординированных с мономером соответственно ($n_o = n_p + (n_p M)$), $M_{\text{ж}}$ — мономер в газовой фазе, $M_{\text{ж}}$ — мономер, растворенный в толуоле, k_1 — константа скорости образования комплекса, k_{-1} — константа скорости обратной реакции, k_2 — константа скорости полимеризации. Стадия (I) — координация мономера с катализитическим комплексом, стадия (II) — внедрение координированного мономера по активной связи $\text{Me} - \text{C}$ [3].

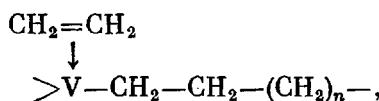
Вытекающее из этой схемы уравнение

$$w_n = k_1 k_2 n_o [M] / (k_1 [M] + k_{-1} + k_2) \quad (1)$$

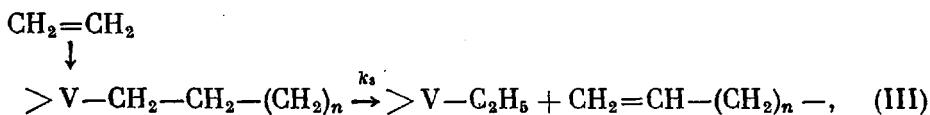
удовлетворительно описывает наблюдаемый характер зависимости скорости полимеризации от концентрации этилена с изменением порядка реакции по мономеру от первого к нулевому при повышении концентрации этилена. В соответствии с уравнением (1), зависимость $1/w_n$ от $1/[M]$ имеет линейный характер (рис. 2, б), отрезки, отсекаемые на оси ординат (a), равны $\frac{1}{k_2 n_b}$ а тангенсы угла наклона прямых (b) — $(k_{-1} + k_2) / k_1 k_2 n_o$.

Отношение этих величин $(a/b) K_c = k_1 / (k_{-1} + k_2)$ характеризует устойчивость π-комплексов при $k_{-1} \gg k_2$.

Следует отметить, что если для активных центров, содержащих координированную молекулу этилена



наряду с реакцией роста (внедрение координированной молекулы этилена по связи $\text{Me}-\text{C}$) возможны реакции обрыва полимерной цепи, например такого типа



то выражение для скорости полимеризации будет иметь следующий вид:

$$w_n = k_1 k_2 n_o [M] / (k_1 [M] + k_{-1} + k_2 + k_3) \quad (2)$$

Обозначим $a = 1/k_2 n_o$, $b = k_{-1} + k_2 + k_3 / k_1 k_2 n_o$, тогда найденные экспериментально значения $K_c = \frac{a}{b} = k_1 / (k_{-1} + k_2 + k_3)$ будут характеризовать

устойчивость π-комплекса при условии $k_{-1} \gg k_2 + k_3$. Как видно из рис. 2, б, экспериментальные точки одного опыта (кривая 2) и серии опытов (кривая 2') хорошо ложатся на прямую, однако прямые, полученные в разных сериях, несколько различаются, и соответственно различаются вычисленные из них значения K_c . Поэтому для определения значения K_c для каждой температуры брали среднюю величину.

Как видно из табл. 1, найденные таким образом K_c имеют для исследованных условий значения 2,8–3,3 л/моль и в пределах от –20 до –43° практически не зависят от температуры. Слабая зависимость K_c от температуры отмечалась также в работе [8] при изучении полимеризации пропилена.

Низкие значения теплот реакции комплексообразования соединений переходных металлов с олефинами обычно объясняются тем, что энергия, выделяющаяся при координации мономера, затрачивается на перестройку активного центра с изменением его конфигурации [1, 16].

Интересно рассмотреть характер зависимости среднечисленной степени полимеризации \bar{P}_n от условий осуществления процесса при наличии стадии обратимой координации мономера.

Выражение для \bar{P}_n в этом случае будет иметь следующий вид:

$$\bar{P}_n = \frac{\int k_2(n_p M) dt}{(n_p M) + n_p + \sum_i k_o^i (n_p M) c_i^\alpha dt + \sum_j k_o^j n_p c_j^\beta dt}, \quad (3)$$

где k_o^i и k_o^j — константы скорости реакций ограничения роста полимерной цепи для $(n_p M)$ и n_p ; c_i и c_j — концентрации агентов ограничения роста

Таблица 2
Влияние условий полимеризации на молекулярную массу
образующегося ПЭ
([Al] : [V] = 50, –30°)

$[VA_3] \cdot 10^{-4}$, моль/л	$[M]$, моль/л	Время, мин.	$\eta, \text{dl/g}$	$M_v \cdot 10^{-4}$	$\bar{P}_v \cdot 10^{-4}$
2,65	0,031	280	13,4	12,8	4,5
0,87	0,031	280	12,4	11,0	3,9
0,39	0,031	280	11,4	10,0	3,6
0,19	0,031	280	11,4	10,0	3,6
2,65	0,126	5	5,5	3,6	1,3
2,65	0,126	10	8,5	6,6	2,4
2,65	0,126	15	10,1	8,3	3,0
2,65	0,126	17	10,9	9,3	3,3
2,65	0,126	25	13,3	12,6	4,5
2,65	0,031	35	5,8	4,0	1,4
2,65	0,063	35	9,6	7,8	2,8
2,65	0,126	30	13,3	12,6	4,5
2,65	0,182	35	15,8	15,0	5,6
2,65	0,277	30	16,6	17,0	6,1

полимерной цепи; α и β — порядок реакции ограничения роста полимерной цепи по соответствующему агенту.

При стационарном протекании процесса

$$\bar{P}_n = \frac{k_2(n_p M) t}{(n_p M) + n_p + \sum_i k_o^i (n_p M) c_i^\alpha t + \sum_j k_o^j n_p c_j^\beta t} \quad (4)$$

Тогда

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{k_2 t} + \frac{1}{k_2 K_c [M] t} + \frac{\sum_i k_o^i c_i^\alpha}{k_2} + \frac{\sum_j k_o^j c_j^\beta}{k_2 K_c [M]} \quad (5)$$

Из уравнения (5) видно, что зависимость \bar{P}_n от $[M]$ при наличии стадии предварительной координации мономера в области, где изменяется порядок реакции по мономеру, должна носить сложный характер.

В области, где имеет место первый порядок по концентрации мономера ($(n_p M) \ll n_o$), из зависимости $1/\bar{P}_n - 1/t$ можно найти $k_2 K_c$. В этом случае наклон прямой $(1/\bar{P}_n) - (1/t)$ определяется величиной $1/k_2 K_c [M]$.

При повышении концентрации мономера ($(n_p M) \rightarrow n_o$) наклон определяется величиной $(1/k_2) + (1/k_2 K_c [M])$, а в пределе при нулевом порядке реакции (высокая концентрация мономера, $(n_p M) = n_o$) — величиной $1/k_2$. Тогда изменение ММ во времени не будет зависеть от концентрации мономера.

В табл. 2 приведены экспериментальные данные по влиянию условий полимеризации на ММ образующегося ПЭ, которые показывают, что молекулярная масса практически не зависит от начальной концентрации

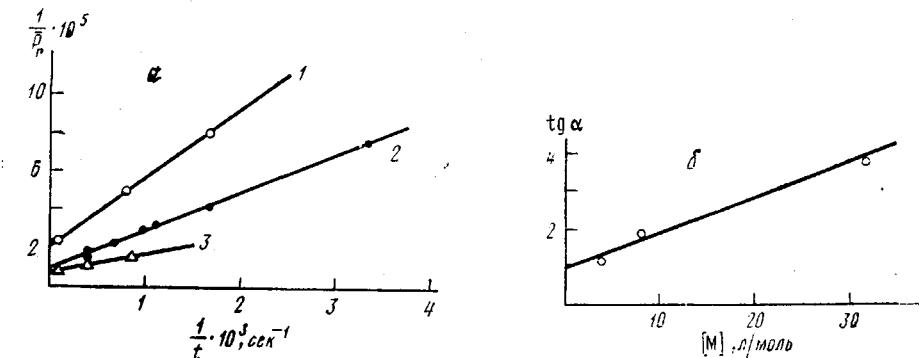


Рис. 3. Зависимости $a - \frac{1}{P_n}$ от $\frac{1}{t}$ для различных концентраций этилена и $b - \tan \alpha$ от $1/[M]$ ($\tan \alpha = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2 K_c [M]}$)

$a - [VA_3] = 2,65 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[Al]:[V] = 50$; -30° ; $[M] = 0,031$ (1), $0,126$ (2) и $0,277$ моль/л (3)

$VA_3([Al] : [V] = \text{const})$. Увеличение времени полимеризации и концентрации этилена приводит к непропорциональному увеличению молекулярной массы.

На рис. 3, а в соответствии с уравнением (5) в координатах $(1/\bar{P}_n) - (1/t)$ представлена зависимость молекулярной массы от времени для трех различных концентраций мономера, которая имеет линейный характер. Рис. 3, б представляет зависимость тангенса угла наклона прямых для различных концентраций мономера в координатах $\tan \alpha - \frac{1}{[M]}$. Исходя из

полученных зависимостей, можно найти k_2 и K_c , они равны соответственно 100 л/моль·сек и 9 л/моль ($\gamma = \bar{M}_w / \bar{M}_n$) по предварительным данным равно 5). Эта величина K_c близка к величинам, полученным из зависимости $(1/w_n) - (1/[M])$.

На рис. 3, а видно, что величина, отсекаемая на оси ординат, зависит от концентрации мономера. Характер этой зависимости свидетельствует о том, что в системе могут протекать реакции ограничения цепи — спонтанные и с участием мономера. Константы скоростей для этих процессов близки и составляют $1-3 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$.

Отсюда можно сделать заключение о том, что в реакциях ограничения роста цепи принимают участие активные центры как содержащие, так и не содержащие координированную молекулу мономера.

Анализ полученных результатов показывает, что число активных центров $n_o = n_p + (n_p M)$ меньше общего содержания ванадия и составляет в исследованном случае (с точностью до коэффициента полидисперсности) 10% от него. К аналогичному выводу приводят рассмотрение данных о количестве полимерных цепей, образующихся на начальных стадиях процесса. Степень использования катализатора, найденная по числу образующихся полимерных цепей, в зависимости от условий составляет 8–20%.

В предположении, что в интервале $-20 - -43^\circ$ n_o не зависит от температуры было получено следующее выражение, описывающее зависимость k_2 от температуры: $k_2 = 10^{13} \cdot e^{-12700/RT}$ сек $^{-1}$.

Таким образом, в настоящей работе впервые при полимеризации этилена показано изменение порядка реакции по мономеру от первого к нулевому при повышении его концентрации. Кинетические данные и закономерности роста молекулярной массы подтверждают наличие стадии координации мономера с активным центром и позволяют оценить константу равновесия этой стадии и константу скорости внедрения координированного мономера по связи Me—C.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
6 II 1978

Литература

1. A. Armstrong, P. G. Perkins, J. Chem. Soc., 18, 1972, 1972.
2. В. И. Абдеев, И. Н. Захаров, В. А. Захаров, Г. Д. Букатов, Ю. И. Ермаков, Ж. структ. химии, 18, 525, 1977.
3. G. Natta, F. Danusso, D. Sianesi, Makromolek. Chem., 30, 238, 1959.
4. P. Cosse, Stereochim. of Makromolek., 1, 145, 1967.
5. Г. Д. Букатов, В. А. Захаров, Ю. И. Ермаков, Кинетика и катализ, 16, 645, 1975.
6. Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, Ж. физ. химии, 41, 2515, 1967.
7. Н. Д. Заворожин, В. В. Беляев, Докл. АН СССР, 215, 593, 1974.
8. Н. Д. Заворожин, В. В. Беляев, О. А. Темкин, Б. А. Жубанов, Докл. АН СССР, 225, 1100, 1975.
9. В. Boucheron, H. Fronlich, A. Nicco, Europ. Polymer J., 11, 247, 1975.
10. Н. М. Чирков, Доклады юбилейной сессии по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1970, стр. 46.
11. А. П. Фирсов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1161, 1961.
12. А. Вайсбергер, Э. Прокшайэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 287.
13. A. Anderson, Chem. Week, 87, 70, 1960.
14. L. H. Tung, J. Polymer Sci., 20, 495, 1956.
15. В. М. Гольдберг, И. М. Бельговский, И. А. Касаткина, Д. Я. Топтыгин, Докл. АН СССР, 192, 121, 1970.
16. B. Hessel, P. G. Perkins, Chem. and Ind., 23, 747, 1970.

THE FEATURES OF ETHYLENE POLYMERIZATION IN THE HOMOGENEOUS SYSTEM: $V(C_5H_7O_2)_3 - R_2AlCl$

Bokareva N. V., Tsvetkova V. N., Djachkovsky F. S.

Summary

The kinetics of ethylene polymerization has been studied in the homogeneous system: $V(C_5H_7O_2)_3 - R_2AlCl$ (R — Et or *iso*-Bu) in a toluene medium. The variation in an order of reaction according to monomer from the first to zeroth with increasing in its concentration has been found at temperatures -20 , -30 , -43° . It shows the presence of a stage of the monomer coordination with an active center. An equation has been presented describing the rules of the PE molecular mass increase with allowance for ethylene coordination. The equilibrium constant of the ethylene coordination stage and the constant describing its entrainment rate according to the active Me-C bond have been estimated.