

УДК 541(64+24):542.952

**МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО
В УСЛОВИЯХ «КВАЗИ-ЖИВОЙ» ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Визен Е. И., Якобсон Ф. И.

Методом ГПХ исследовано ММР изотактической (нерасторимой в кипящем гептане) части ПП-образцов, полученных на катализитической системе $\delta\text{-TiCl}_3(\text{ATR})-\text{AlEt}_2\text{Cl}$ при 30° в среде жидкой пропан-пропиленовой фракции при различных временах полимеризации, а также в присутствии водорода. Разработана математическая модель, описывающая экспериментально наблюдаемые кривые ММР, основанная на неоднородности активных центров гетерогенного катализатора типа Циглера – Натта по константам роста.

Как известно, ПЭ и ПП, полученные на твердых комплексных катализаторах Циглера – Натта, характеризуются широким ММР, которое в большинстве случаев может быть описано логарифмически нормальной функцией [1–6]. Широкие ММР продукта наблюдаются и в случае стационарного протекания процесса, и при линейной дезактивации активных центров.

Однако из теоретических и экспериментальных исследований ММР следует, что при стационарной полимеризации и при наличии линейных процессов ограничения цепи (передача цепи при постоянной концентрации передатчика, линейная дезактивация системы) ММР полимера должно характеризоваться «наиболее вероятной» функцией распределения с шириной $u = M_w/\bar{M}_n = 2$ [7].

В качестве возможного объяснения широкого экспериментального ММР ПП Натта [8] предположил, что на поверхности твердого катализатора существует распределение активных центров по кинетическим параметрам. Каждый тип центра характеризуется «наиболее вероятным» распределением. Таким образом, если распределение активных центров по параметру a_i выражается некоторой функцией $\varphi_{(i)}$, то суммарная функция распределения полимера будет иметь вид: $q_n(M) = \sum_i \varphi(i) a_i e^{-a_i M}$.

Исследуя причины широкого распределения ПЭ в условиях стационарной скорости, авторы работы [9] рассматривали полимеризацию этилена на неоднородной по адсорбционной способности поверхности катализатора. При экспоненциальном распределении центров по энергии адсорбции ширина ММР зависит от соотношения констант скоростей адсорбции и роста. Для однородной поверхности ММР продукта остается узким ($1 \leq u \leq 2$).

В противоположность идею неоднородности активных центров, Булс [10] выдвигает принцип однородности центров, рассматривая «живую» полимеризацию пропилена на системе $\alpha\text{-TiCl}_3-\text{AlEt}_2\text{Cl}$ при 60° . Авторы рассматривают катализатор как «пористый» (TiCl_4 получен восстановлением TiCl_4 алюминийорганическим соединением и содержит AlCl_3 в виде твердого раствора), причем на проникновение мономера внутрь пор, на

стенках которых находятся активные центры, влияют диффузионные ограничения. При этом ширина суммарного распределения изотактической части продукта достигает $\mu=8-10$.

В наиболее общем виде в работе [11] рассматривается широкое распределение полиолефинов в случае роста «живых» цепей как следствие ряда возможных причин

$$\mu=PSx,$$

где P — член, являющийся мерой соотношения реакции полимеризации и диффузионных ограничений (при полимеризации в кинетической области $P=1$), S — фактор, зависящий от распределения активных центров полимеризации ($S=1$ в случае однородности активных центров), x — параметр, зависящий от распределения глобул полимера по размерам (при протекании процесса в кинетической области $x=1$).

В случае полимеризации с линейной передачей цепи на водород $\mu=2GSx$, где G — параметр, характеризующий соотношение концентраций водорода и мономера. При постоянстве этих концентраций $G=1$. Таким образом, в случае однородных активных центров $\mu=2$, а при проведении процесса в кинетической области при наличии распределения центров по активности $\mu>2$ и является функцией этого распределения активных центров по константам роста.

Придерживаясь точки зрения о неоднородности активных центров, как следствия энергетической неоднородности центров твердого катализатора [12], мы исследовали ММР ПП, полученного при «живой» полимеризации с медленным инициированием и линейной передачей цепи на мономер.

Полимеризацию пропилена проводили на каталитической системе $\delta\text{-TiCl}_3(\text{ATR})-\text{AlEt}_2\text{Cl}$ при 30° в среде жидкой пропан-пропиленовой фракции (80% пропилена) при примерно постоянной концентрации мономера (5 моль/л), при мольном отношении $\text{Al}:\text{Ti}=3$ и временем полимеризации 8–53 мин.

ММР ПП исследовали методом ГПХ на гель-хроматографе фирмы «Уотерс» при 135° в о-дихлорбензole для растворов 0,05–0,10%. Калибровку прибора проводили по ПС-стандартам. Переход к расчету молекулярных масс ПП осуществляли на основе принципа универсальности калибровки [13] по выражению [14]

$$\lg M_{\text{пп}} = -0,0496 + 0,975 \lg M_{\text{пс}}$$

Экспериментальные гель-хроматограммы были скорректированы на приборное уширение с помощью БЭСМ-6 по методу [15]. Используя калибровочную зависимость ГПХ вида

$$\lg M = C_1 - C_2 V, \quad (1)$$

связывающую элюентный объем выхода $V_{\text{эл}}$ с логарифмом молекулярной массы образца, возможно осуществить переход от скорректированной гель-хроматограммы в координатах $F(V)-V_{\text{эл}}$ (или счет) к дифференциальной функции ММР в координатах q_w — молекулярная масса M (или степень полимеризации v), исходя из основного уравнения ГПХ

$$F(V)dV = q_w(M) dM \quad (2)$$

Следует отметить, что сравнение экспериментальных данных по ММР и кривых ММР, рассчитанных из предполагаемой схемы полимеризации (например, расчетных численных функций q_n) более корректно проводить для самих гель-хроматограмм, а не для их производных q_w и q_n . Из выражений (1) и (2) следует, что если известна функция q_n , то «теоретическая» гель-хроматограмма в координатах $F-\lg v$ рассчитывается с помощью выражения

$$F = A v^2 q_n, \quad (3)$$

где A — коэффициент пропорциональности, рассчитываемый таким образом, чтобы площади под экспериментальной и «теоретической» гель-хроматограммами совпадали.

Из кинетических закономерностей, полученных при исследовании полимеризации пропилена при 30° на $\delta\text{-TiCl}_3-\text{AlEt}_2\text{Cl}$ [16], следует, что полимеризация в течение 1 часа протекает со стационарной скоростью, которая устанавливается примерно после 10-мин. роста скорости. Такой ход

процесса характерен для многих комплексных катализаторов при низких температурах [17].

На рис. 1 представлены зависимости выхода от времени полимеризации и корреляция между выходом и среднечисленной молекулярной массой ПП. Наличие линейной зависимости между выходом и \bar{M}_n указывает на то, что полимеризация протекает по механизму роста «живых» цепей. При временах полимеризации более 1 часа вследствие слабой реакции

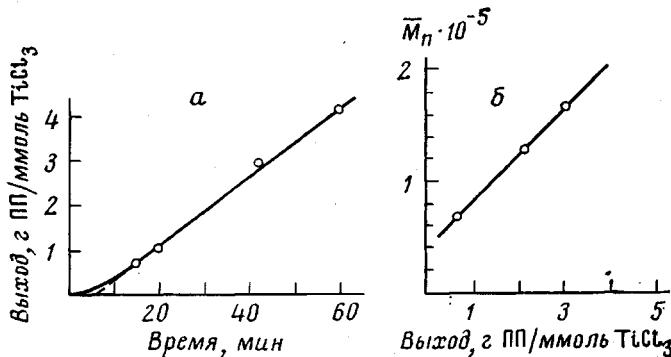
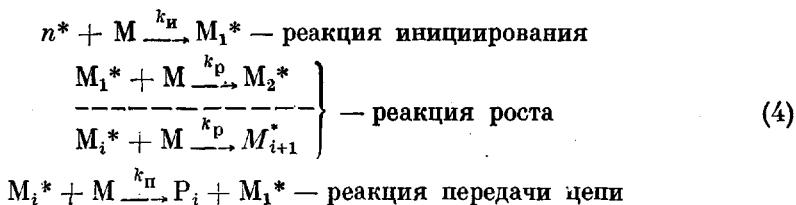


Рис. 1. Зависимость выхода ПП от времени полимеризации (a) и корреляция между выходом ПП и его среднечисленной молекулярной массой (б)

передачи цепи на мономер линейность этой зависимости нарушается. Со-вокупность кинетических данных позволяет записать следующую схему полимеризации:



В этой схеме реакция передачи цепи приводит к образованию активных центров, которые дальше взаимодействуют с мономером с той же константой роста k_p . При 30° полимеризация пропилена протекает со сравнительно низкой скоростью и выход ПП за время до 1 часа невелик. Полимеризация пропилена в данных условиях характеризуется значительной энергией активации (11 ккал/моль) [18]. Эти факты позволяют предположить, что в исследованных условиях реакция полимеризации протекает в кинетической области.

На рис. 2 представлены экспериментальные скорректированные гель-хроматограммы изотактической части образцов ПП (остаток, нерастворимый в кипящем гептане, составляет ~95% от общей массы полимера), полученных за различное время полимеризации, и ширина их ММР в том интервале времени, когда сохраняются зависимости, приведенные на рис. 1. Кривые ММР $q_w - v$ имеют максимум в области низких молекулярных масс и характеризуются затянутым высокомолекулярным хвостом.

Решая методом преобразования Лапласа систему дифференциальных уравнений (4), описывающих схему полимеризации, можно получить для однородных активных центров, т. е. при $k_p = \text{const}$, функцию распределения цепей суммарного продукта, складывающуюся из распределения «жи-

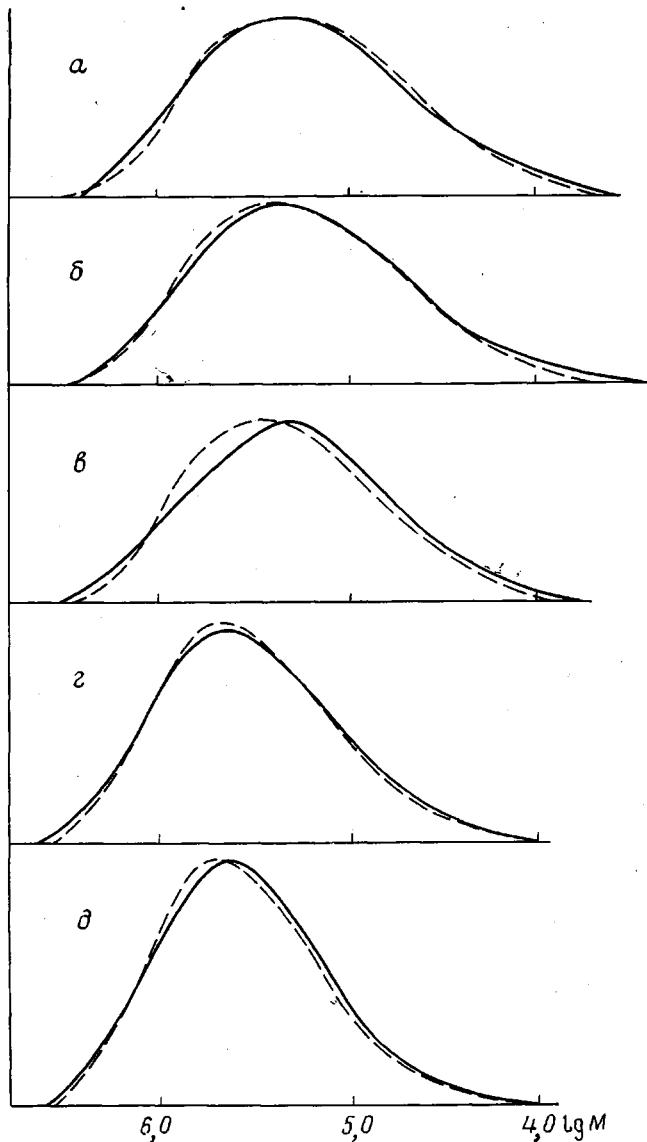


Рис. 2. Сравнение скорректированных экспериментальных гель-хроматограмм (сплошные линии) и расчетных (пунктир) при продолжительности полимеризации — 8 (а), 10 (б), 15 (в), 40 (г) и 53 мин. (д)

«живых» макромолекул M_v^* и «мертвых» цепей P_v , образующихся в результате реакции передачи цепи на мономер. Эта функция имеет вид

$$q_n = n_0 \cdot \left\{ \frac{b-a}{1+a-b} e^{(b-a)(v-t)} \left[e^{-bk_p[M]t} \left(1 - \frac{a}{b} \right) + \frac{a}{b} e^{-b(v-1)} \right] + \right.$$

$$+ \frac{a}{1+a} e^{-a(v-1)} [1 + a(k_p[M]t - v + 1)] -$$

$$\left. - e^{v-t} \frac{b}{(1+a-b)(1+a)^2} [e^{-k_p(1+a)[M]t} + a e^{-(1+a)(v-1)}] \right\} \quad (5)$$

и близка функции, полученной в работе [19]. В этом выражении $a = k_n/k_p$ и $b = k_n/k_p$ — соотношения между значениями эффективных констант

роста, инициирования и передачи цепи, $[M]$ — концентрация мономера, t — время полимеризации. Ширина такого распределения σ находится в пределах между 1 и 2* и приближается к 2 с увеличением роли медленно протекающей реакции передачи цепи на мономер.

Конкретно для наших экспериментальных условий, если принять предположение об однородности активных центров по k_p и использовать при расчете «теоретических» гель-хроматограмм значения a и b , приведенные ниже, и среднее значение величины k_p , полученное из кинетических данных ($\bar{k}_p = 9 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$), получим, что при росте t от 8 до 40 мин., величина σ уменьшается от 1,25 до 1,11. Так как экспериментальные значения σ изотактической части образцов ПП даже при малых t равны 2,5–5,0 (рис. 3), видно, что, хотя кинетические закономерности полимеризации пропилена при 30° весьма просты и хорошо согласуются со схемой «квази-живой» полимеризации, ММР получающихся продуктов никак не может быть объяснено, если предположить, что все центры обладают одинаковыми кинетическими параметрами.

При описании процессов гетерогенного катализа, к которым можно отнести и процессы полимеризации олефинов на твердых комплексных катализаторах, широко используются представления о неоднородности активных центров по кинетическим параметрам, связанной с энергетической неоднородностью поверхности. Одно из проявлений неоднородности центров твердых комплексных катализаторов хорошо известно — неоднородность центров по стереоспецифичности. Поэтому мы попытались использовать представление о неоднородности активных центров комплексных катализаторов по k_p , тем более, что в условиях «живой» полимеризации можно различить продукты, полученные на разных центрах, поскольку они будут отличаться по молекулярной массе.

Переходя к распределению активных центров по k_p , мы принимаем, что это распределение активных центров записывается экспоненциальным законом таким образом, что доля центров, характеризующихся значением k_p в диапазоне от k_p до $k_p + dk_p$, равна

$$\delta = \frac{n_0^* C}{e^{-Ck_p^{\min}} - e^{-Ck_p^{\max}}} e^{Ck_p} dk_p \quad (6)$$

В этом выражении параметр С характеризует ширину экспоненциального распределения, а k_p^{\min} и k_p^{\max} — константы скорости роста для наименее и наиболее активных центров. Функция δ нормирована к единице, т. е. $\int_{k_p^{\min}}^{k_p^{\max}} \delta dk_p = n_0^*$, где n_0^* — число активных центров, обеспечивающее наблюдаемую стационарную скорость полимеризации. Тогда суммарная

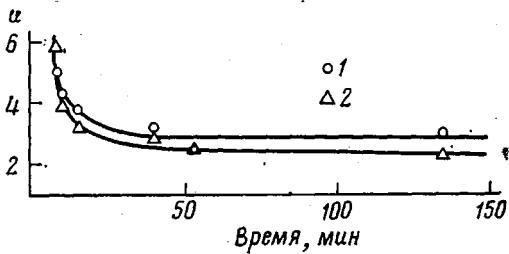


Рис. 3. Изменение ширины ММР ПП от времени полимеризации. Значения σ получены из экспериментальных (1) и расчетных (2) гель-хроматограмм

* Как известно, в условиях «живой» полимеризации при отсутствии реакции передачи цепи ($a=0$) и при достаточно быстром инициировании (b велико) $\sigma \rightarrow 1$; при $a=0$ и низких значениях b $\sigma \leq 4/3$.

числовая функция распределения полимера имеет вид

$$Q_n = \int_{k_p=v/[M]t}^{k_p^{\max}} q_n \delta dk_p \quad (7)$$

Поскольку реакции иницирования, роста и передачи цепи на мономер — это процессы с участием тех же самых компонентов (активного центра и молекулы мономера), мы принимаем, что неоднородность центров по k_p распространяется и на k_i и k_n , т. е. что соотношения $a=k_n/k_p$ и $b=k_n/k_p$ сохраняются постоянными во всем диапазоне k_p . Поскольку, судя по предельным ММ при разных t , максимальные значения k_p весьма высоки (>500 л/моль·мин) (рис. 3), для простоты интегрирования мы в дальнейшем приняли $k_p^{\max} \rightarrow \infty$. После интегрирования выражения (7) по k_p получим

$$\begin{aligned} Q_n = n_0 * C e^{C k_p^{\min}} e^{-v(a + \frac{C}{[M]} t)} & \left\{ \frac{b-a}{b(1+a-b)} e^{-(b-a)} \times \right. \\ & \times \left[\frac{b-a}{C+b[M]t} + \frac{a}{C} e^b \right] + \frac{a}{C(1+a)} e^a \left[1 + a + \frac{a[M]t}{C} \right] - \\ & \left. - \frac{b}{(1+a-b)(1+a)} e^{-1} \left[\frac{1}{(1+a)[M]t+C} + \frac{a}{C} e^{1+a} \right] \right\} \end{aligned} \quad (8)$$

Таким образом, в предположении мультицентрового механизма функция числового распределения по степени полимеризации зависит от трех параметров: ширины распределения центров по активности C и соотношения констант a и b .

Весовая функция распределения может быть получена аналогично

$$Q_w = \int_{v/[M]t}^{\infty} v q_n \delta dk_p$$

Как указывалось выше, сравнение экспериментальной кривой ММР и кривой, рассчитанной из предполагаемой схемы полимеризации (4), наиболее корректно проводить для самих гель-хроматограмм, а не для их производных Q_n или Q_w . В этом случае выражение для теоретической гель-хроматограммы (3) имеет вид

$$F = A \int_{v/[M]t}^{\infty} v^2 q_n \delta dk_p \quad (9)$$

Из выражения (8) видно, что даже в предположении экспоненциального распределения активных центров по k_p числовая функция ММР имеет вид, аналогичный функции «наиболее вероятного» распределения, т. е. при любых t ширина ММР и не может быть >2 . Поэтому в качестве формальной числовой функции распределения мы использовали сумму нескольких функций с одинаковыми значениями a и b , но различными C для каждого из наборов активных центров.

Оценочные расчеты показали, что наименьшее число таких функций, позволяющее получить гладкие достаточно широкие кривые распределений, которые удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, равно четырем.

Таким образом, суммарная числовая функция распределения окончательно имеет вид

$$(Q_n)_z = \sum_{i=1}^4 n_i (Q_n)_i, \quad (10)$$

где n_i^* — доля активных центров в данном наборе, характеризуемом параметром C_i и $\sum_{i=1}^4 n_i^* = n_0^*$.

Для расчетов были использованы следующие значения параметров a , b и $k_p^{\text{мин}}$: $a=8 \cdot 10^{-5}$ определяли подбором, добиваясь совпадения максимумов экспериментальной и расчетной гель-хроматограмм; $b=2 \cdot 10^{-3}$ взяли как отношение средних эффективных констант, величины которых из-

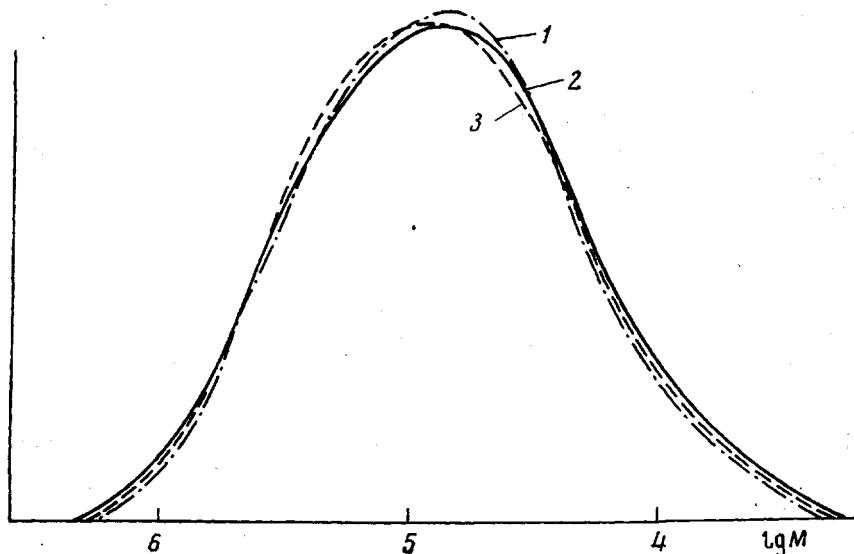


Рис. 4

Рис. 4. Скорректированные экспериментальные гель-хроматограммы ПП, полученного в присутствии водорода при продолжительности полимеризации 15 (1), 40 (2) и 50 мин. (3)

Рис. 5. Сравнение скорректированных экспериментальной (1) и расчетной (2) гель-хроматограмм ПП, полученного в присутствии водорода

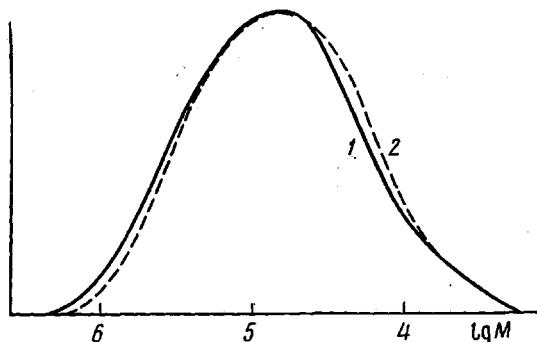


Рис. 5

вестны из кинетических данных; $k_p^{\text{мин}}$ оценивали по минимальной молекулярной массе на кривой ММР при $t=40$ мин. (рис. 2).

Значения n_i^* и C_i определены подбором при сравнении с экспериментальными кривыми распределения. Эти величины составляют: $n_1^*=0,54$, $C_1=0,12$; $n_2^*=0,37$, $C_2=3,4 \cdot 10^{-2}$; $n_3^*=0,08$, $C_3=8 \cdot 10^{-3}$; $n_4^*=0,01$, $C_4=2 \cdot 10^{-3}$.

Из рис. 2, на котором сопоставлены экспериментальные и расчетные гель-хроматограммы, видно, что этот единый набор параметров n_i^* и C_i позволяет удовлетворительно описать экспериментально наблюдаемые широкие ММР ПП, полученного при различных временах полимеризации, а также форму кривых. На рис. 3 сопоставлены ширины ММР ПП, рассчитанные из экспериментальных и расчетных гель-хроматограмм.

При полимеризации в присутствии водорода (остальные условия эксперимента те же) в схему полимеризации необходимо добавить реакцию передачи цепи на водород



Продуктами реакции передачи цепи являются полимерная молекула и активный центр N^+ , который присоединяет молекулу мономера с той же k_p , что и любой M_i^+ .

В пользу такой реакции свидетельствует сохранение первого порядка скорости полимеризации по концентрации мономера. Концентрация водорода и соотношение концентраций водорода и мономера в процессе полимеризации были примерно постоянными.

Из рис. 4 видно, что молекулярная масса и ММР ПП, полученного в присутствии водорода, не зависят от времени полимеризации ($n=4,9$). В этом случае для однотипных активных центров ММР образующегося полимера соответствует «наиболее вероятному» распределению Флори

$$q_n = \alpha e^{-\alpha n},$$

где α — сумма скоростей передачи цепи/скорость роста цепи. Отсюда

$$q_n^{H_2} = \left(\alpha + \frac{k_H [H_2]}{k_p [M]} \right) e^{-\left(\alpha + \frac{k_H [H_2]}{k_p [M]} \right) n} \quad (12)$$

Учитывая распределение центров по k_p , получим для полимера в целом

$$(Q_n)^{H_2} = \sum_{i=1}^4 \int_{v[M]}^{\infty} n_i^* C_i e^{-C_i (k_p - k_p^{\text{мин}})} \left(\alpha + \frac{k_H [H_2]}{k_p [M]} \right) e^{-\left(\alpha + \frac{k_H [H_2]}{k_p [M]} \right) n} dk_p, \quad (13)$$

где $k_H = \text{const}$.

Поскольку в этом выражении значения параметров n_i^* , C_i , α заданы из предыдущих расчетов в отсутствие передачи цепи на водород, то форма кривой ММР дополнительно зависит только от параметра $k_H \cdot \frac{[H_2]}{[M]}$.

Его величина ($5 \cdot 10^{-2}$ л/моль·мин) была определена подбором. На рис. 5 показано достаточно хорошее совпадение экспериментальной и расчетной гель-хроматограмм в предположении неоднородного по k_p твердого катализатора (расчетное значение $n=5,2$).

Заключение. Полимеризация пропилена в области температур 20—40° — один из наиболее простых с кинетической точки зрения процессов и соответствует «живой» полимеризации с медленным инициированием. Сравнительно низкая скорость полимеризации и значительные температурные коэффициенты процесса [17,20] позволяют исключить из рассмотрения роль диффузионных ограничений при реакции полимеризации. В этих условиях исследование ММР полимера является наиболее надежным способом оценки неоднородности активных центров твердого катализатора. Полученные данные указывают на существование значительной неоднородности центров по константе скорости роста цепи.

Конечно, предполагаемый вид функции распределения центров по k_p (сумма нескольких экспоненциальных зависимостей) при отсутствии прямых экспериментальных данных, например по отравлению катализатора, является формальным, так как неизвестны истинные причины неравнозначности центров (энергетические или стericкие). Тем не менее, как видно из рис. 2 и 5, удается подобрать набор параметров распределения центров по k_p , который позволяет удовлетворительно описать наблюдаемые

широкие ММР ПП, форму кривых распределения, зависимость средних молекулярных масс и формы кривых ММР от времени полимеризации, влияние водорода на ММР. В заключение отметим, что подобный подход к описанию ММР ПП может быть перенесен и на полимеры, полученные при более высоких температурах, т. е. в условиях, аналогичных условиям синтеза ПП в промышленности.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
11 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Wesslau, Makromolek. Chem., 20, 111, 1956; 26, 102, 1958.
2. T. E. Davis, R. L. Tobias, J. Polymer Sci., 50, 227, 1961.
3. M. Pegoraro, Chimica e Industria, 44, 18, 1962.
4. L. Westerman, J. Polymer Sci., A1, 411, 1963.
5. S. Shyluk, J. Polymer Sci., 84, 920, 1962.
6. J. C. N. Chien, J. Polymer Sci., 41, 1839, 1963.
7. L. L. Böhm, H. Passing, Makromolek. Chem., 177, 1097, 1976.
8. G. Natta, J. Polymer Sci., 34, 21, 1959.
9. A. Clark, G. C. Bailey, J. Catalysis, 2, 230, 1963.
10. V. W. Buls, T. L. Higgins, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1025, 1037, 1970.
11. W. R. Schmeal, J. R. Street, J. Polymer Sci., 10, A-2, 2173, 1972.
12. Е. И. Визен, Ю. В. Киссин, Высокомолек. соед., A11, 1774, 1969.
13. H. Benoit, Z. Crubisic, P. Rempp, J. Polymer Sci., B5, 753, 1967.
14. H. Coll, D. K. Gilding, J. Polymer Sci., 8, A-2, 89, 1970.
15. Н. Г. Таганов, Сборник статей по гель-проникающей хроматографии, Черноголовка, 1972.
16. Ф. И. Якобсон, В. В. Америк, Д. В. Иванюков, В. Ф. Петрова, В. Ш. Штейнбак, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., B13, 616, 1971.
17. G. Natta, J. Pasquon, Advances in Catalysis, 11, 1, 1959.
18. V. S. Shteynbaik, V. V. Americ, F. I. Yakobson, Yu. V. Kissin, D. B. Ivanyukov, B. A. Krentsel, Europ. Polymer J., 11, 457, 1975.
19. С. Е. Бреслер, А. А. Коротков, И. И. Мосеевичкий, И. Я. Поддубный, Ж. техн. физики, 28, 114, 1958.
20. Н. М. Чирков, Кинетика и катализ, 11, 821, 1970.

MOLECULAR-MASS DISTRIBUTION OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE OBTAINED UNDER THE CONDITIONS OF «QUASILIVING» POLYMERIZATION

Vizen E. I., Yakobson F. I.

Summary

The MMD of isotactic (insoluble in boiling heptane) fraction of polypropylene (PP) samples prepared with the catalytic system $\delta\text{-TiCl}_3(\text{ATR}) - \text{AlEt}_2\text{Cl}$ at 30°C in liquid propane – propene fraction at different polymerization times, and also in the presence of hydrogen, has been studied by gel-permeation chromatography. A mathematical model has been developed describing the experimentally observed MMD curves of PP which is based on the nonuniformity of the active sites of the Ziegler-Natta catalyst with respect to the propagation constants.