

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Münstedt H. // Techn. Rdsch. 1983. Т. 75. № 40. С. 11.
2. Gorun A., Bernd K. // J. Chem. Soc. Commun. 1984. № 11. Р. 703.
3. Гейдерих М. А., Кубасова Н. А., Карпачева Г. П., Мавренкова Г. В., Давыдов Б. Э. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 9. С. 674.
4. Платэ Н. А., Давыдова С. Л., Ямпольская М. А., Мухитдинова Б. А., Каргин В. А. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 9. С. 1562.
5. Вейганд-Хильдеманн // Методы эксперимента в органической химии. М., 1968. С. 689.
6. Залькинд Ю. С., Фундылер Б. М. // Журн. общ. химии. 1939. Т. 9. № 18. С. 1725.
7. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. // Органические растворители. М., 1958. С. 269.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
07.08.89

УДК 541(64+127):532.72:547.313.2

© 1990 г. Л. М. Злотников, В. А. Григорьев, В. П. Будтов

### ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ДИФФУЗИОННОГО КОНТРОЛЯ СКОРОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Исследована кинетика полимеризации этилена на панесенных титанмагниевых катализаторах, активированных  $\text{Al}(\text{изо-Би})_2\text{H}$ , двух типов. Установлены сравнительно высокие значения энергии активации и предэкспоненты скорости полимеризации этилена, несовместимые с механизмом диффузионного контроля. Снижение скорости полимеризации этилена во времени соответствует уравнению первого порядка и свидетельствует о протекании химической дезактивации активных центров.

Нестационарность скорости каталитической полимеризации  $w$  этилена может быть связана как с дезактивацией активных центров (АЦ), так и с ростом диффузионных затруднений для транспорта мономера через полимерную фазу к АЦ — «инкапсулированием» катализатора. Отмечается возможность вклада диффузионного торможения  $w$  при выходах ПЭ  $\sim 10^3$  [1] и даже при  $10^4$  [2] г/моль Ti. В работе [3] делается вывод о том, что классические катализаторы Циглера — Натта имеют слишком низкие значения константы скорости реакции роста макроцепи ПЭ  $k_p$  для того, чтобы ожидать диффузионный контроль последней. Для окисно-хромового катализатора, характеризующегося значением  $k_p = 2000 \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{с}$ , диффузионный контроль  $k_p$  считается уже возможным [3]. В настоящей работе вероятность диффузионного контроля скорости полимеризации определяли для полимеризации этилена на титанмагниевых катализаторах двух типов:  $\text{TiCl}_4 : \text{MgCl}_2 \cdot \text{P}$  (0,78% Ti) (ТМК-I) [4] и  $\text{TiCl}_{4-n}(\text{OPh})_n : \text{MgCl}_2 \cdot \text{P}$  ( $n \sim 1$ , P — полимерный углеводород) (ТМК-II) [5], характеризующихся при 353 К величинами  $k_p = 1500$  и  $8100 \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{с}$  соответственно [6].

Очистку реагентов и полимеризацию этилена проводили по обычным методикам [7]. Сокатализатором во всех случаях являлся  $\text{Al}(\text{изо-Би})_2\text{H}$  в концентрации 0,3 г/л гексана. Учитывая независимость (и последовательность) скоростей массопереноса мономера ( $k_1 c_m$ ) и химического взаимодействия мономера с АЦ ( $k[\text{Ti}]c_m$ ) [8, 9], для суммарной скорости процесса получаем

$$\frac{1}{w} = \frac{1}{k[\text{Ti}]c_m} + \frac{1}{k_1 c_m},$$

где  $k$  — константа скорости химической реакции (по физическому смыслу представляющая собой  $k_p$  при вхождении всего Ti в состав АЦ);  $k_1$  — коэффициент массопереноса;  $c_m$  — концентрация мономера. Видно, что вариация концентрации ТМК позволяет разделить эти два эффекта.

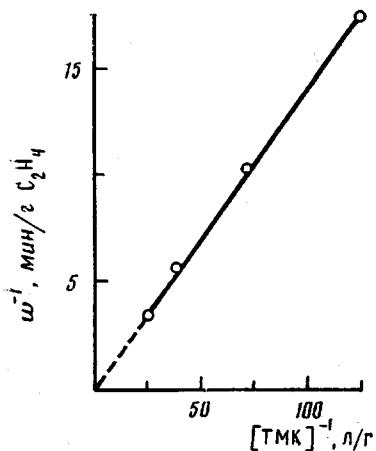


Рис. 1

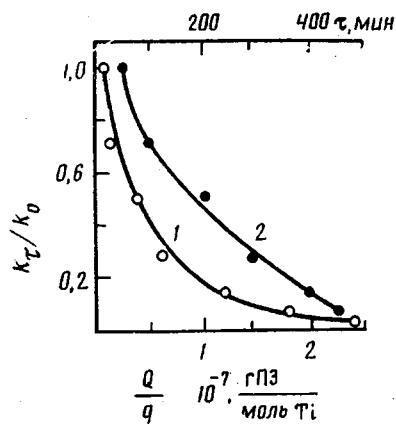


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $w^{-1}$  от  $[TMK]^{-1}$ . Условия полимеризации:  $T=333$  К; общее давление 1,1 МПа;  $[H_2]=15$  об.%

Рис. 2. Зависимость  $k_t/k_0$  от  $\tau$  (1) и выхода ПЭ (2). Здесь и на рис. 3:  $T=353$  К;  $[TMK(0,93\% Ti)]=0,021$  г/л; общее давление 0,69 МПа;  $[H_2]=30$  об.%

Рис. 3. Полулогарифмическая анаморфоза  $k_{\text{eff}}$  во времени

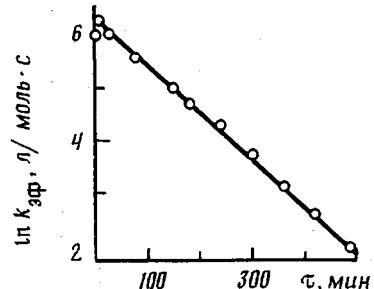


Рис. 3

Из рис. 1 видно, что зависимость  $w^{-1}$  от  $[TMK]^{-1}$  имеет прямолинейный характер. При этом если  $[Ti] \rightarrow \infty$ , то  $w \rightarrow \infty$ . Это означает, что величина скорости массопереноса этилена через жидкую фазу значительно больше, чем скорость химической реакции роста макроцепи ПЭ, и, следовательно, полимеризация этилена на данном ТМК протекает в кинетической области.

Одним из факторов, неидентично влияющих на характер полимеризационного процесса при кинетическом и диффузионном контроле последнего, является температура полимеризации  $T$ . В таблице суммированы рассчитанные на ЭВМ значения энергии активации процесса  $E_a$  и предэкспонент  $A$ .

Несмотря на то что установленные значения  $E_a$  и  $A$  – эффективные величины (так как изменение  $T$  влияет не только на  $k_p$ , но и на концентрацию АЦ [9]), сравнительно высокие значения  $E_a$  (~60–80 кДж/моль) несовместимы с диффузионным контролем процесса полимеризации. Интересно также проявляется и влияние  $[H_2]$ . Действительно, возрастание  $[H_2]$  не должно влиять на величину массопереноса. В то же время наблюдается снижение  $E_a$  и  $A$  с ростом  $[H_2]$  для каталитической системы, основанной на ТМК-II. Это может быть связано со сравнительно меньшими стерическими затруднениями, оказываемыми объемным феноксильным лигандом на стадии перевода гидридных форм центров инициирования (образовавшихся при передаче полимерной цепи на  $H_2$ ) в центры роста путем алкилирования данных гидридных центров при взаимодействии с мономером или обменной реакции с  $Al(iso-Bu)_2H$ . В альтернативном случае (в отсутствие водорода) ограничение роста макроцепи ПЭ протекает путем передачи цепи на мономер или  $Al(iso-Bu)_2H$  с образованием центров инициирования алкильного типа, более

Значения  $E_a$  и  $A$  для катализитических систем на основе ТМК

Катализатор	[H <sub>2</sub> ], об. %	T *, К	$E_a$ , кДж/моль	A, л/моль·с
ТМК-II	0	313–358	83	$1,8 \cdot 10^{15}$
	15	323–353	66	$3,2 \cdot 10^{12}$
	30	323–353	59	$2,3 \cdot 10^{11}$
ТМК-I	15	323–353	59	$3,1 \cdot 10^{11}$

\* Интервал температур, для которых зависимость  $\ln k_{\text{эфф}} = f(T^{-1})$  линейна.

объемных, чем их гидридные аналоги. С меньшими стерическими затруднениями при образовании АЦ логично связать и снижение  $E_a$  и  $A$  при переходе от ТМК-II к ТМК-I, равно как и значительно более высокую концентрацию АЦ для ТМК-I по сравнению с ТМК-II [6].

С целью наиболее эффективной реализации как дезактивационных, так и диффузионных процессов в полимеризационной системе был поставлен специальный опыт по полимеризации этилена на ТМК-II в течение длительного (8 ч) времени и при низкой концентрации ТМК. Существенно, что при этом концентрация ПЭ в гексане по завершении опыта была сравнительно невысокой (90 г/л), что не могло затруднить массообмен между газовой и жидкой фазой, а степень инкаспулирования Ti составила  $\sim 10^7$  г ПЭ/моль Ti. Изменение отношения  $k_{\text{эфф}}$  при заданном  $t$  к ее максимальному значению как функции времени полимеризации и выхода ПЭ в данном опыте приведено на рис. 2. Характер изменения  $w$  во времени соответствует уравнению первого порядка

$$k = k_0 t^{-k\tau},$$

что иллюстрирует рис. 3. Снижение  $w$  по уравнению первого порядка убедительно подтверждает химическую природу данного процесса (дезактивации АЦ), так как при диффузионном контроле реакции соответствующая зависимость описывалась бы уравнением третьего порядка [10].

Таким образом, результаты, полученные в настоящей работе, существенно отличаются от приведенных в работах [2, 3] и указывающих на возможность диффузионного контроля  $w$  для типичных условий полимеризации. Одна из причин указанного расхождения может заключаться в различии структур изучаемых катализаторов (в цитируемых работах использовали ТМК не нанесенного, как в данной работе, а массивного типа и благодаря нахождению значительной части Ti в массе носителя диффузионные затруднения для транспорта мономера и алюминийорганического соединения могут быть более значительными).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Böhm L. // Angew. Makromolek. Chemie. 1980. В. 89. S. 1.
2. Munoz-Escalona A., Farada A. // Polymer. 1979. V. 20. № 4. P. 474.
3. J. C. W. Chien // J. Polymer Sci. Polymer Chem. 1979. V. 17. № 8. P. 2555.
4. Махтаруллин С. И., Захаров В. А., Ермаков Ю. И., Никитин В. Е., Сушкина А. И., Сергеев В. А., Пилиповский В. И., Семенова А. С. А. с. 636020 СССР // Б. И. 1978. № 45. С. 29.
5. Махтаруллин С. И., Захаров В. А., Никитин В. Е., Семенова А. С., Григорьев В. А., Стефанович Л. Г., Злотников Л. М. Пат. ГДР № 230160. 1985. // Изобретения стран мира. Вып. 16. № 13. С. 5.
6. Злотников Л. М., Баулин А. А., Соколов В. Н., Григорьев В. А., Будтов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2527.
7. Злотников Л. М., Семенова А. С., Пономарева Е. Л., Стефанович Л. Г., Будтов В. П. // Катализитические и инициирующие системы для синтеза и модификации полимеров. Л., 1984. С. 8.
8. Berger M. N., Boosook G., Haward R. N. // Advances Polymer Sci. 1969. V. 19. P. 211.

9. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М., 1976. 415 с.
10. Keii T., Suzuki E., Tamura M., Murata M., Doi Y. // Makromolek. Chem. 1982. В. 183. № 100. S. 2285.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
07.08.89

УДК 541.64:532.77

© 1990 г. Н. Ф. Бабченко, В. Н. Толмачев

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИУРЕТАНСЕМИКАРБАЗИДА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Исследована вязкость разбавленных растворов полиуретансемикарбазида в ДМФА в интервале температур 298–343 К. Показано, что в области 313–323 К в макромолекулах полимера в растворе наблюдается высокотемпературный переход, температура которого зависит от ММ. Расчитаны значения теплот активации вязкого течения, которые указывают на увеличение прочности структуры в результате перехода.

Температура заметно влияет на кислотно-основные и комплексообразующие свойства полиуретансемикарбазида (ПУС) [1], что может быть обусловлено в определенной степени конформационными изменениями макромолекул. Сведения о конформационном состоянии ПУС в растворе при нагревании в литературе отсутствуют. С этой целью проведено исследование вязкости разбавленных растворов ПУС в интервале 298–343 К.

ПУС синтезировали из полиоксипропиленгликоля ( $\bar{M}_n = 10^3$ ), дигидразида изофталевой кислоты и 4,4'-дифенилметандизоцианата [2]. Исследовали два образца с  $M = 1,2 \cdot 10^{-4}$  (ПУС-1) и  $3,9 \cdot 10^{-4}$  (ПУС-2). Вязкость определяли в вискозиметре Уббелоде обычным методом. Дацны по термической устойчивости образцов получали с помощью дериватографа «Паулик – Паулик – Эрдей», скорость нагревания 10 К/мин. ДМФА обезвоживали с  $MgSO_4$  с последующей вакуумной перегонкой. Чистоту растворителя контролировали по величине показателя преломления ( $n_D^{25}$  эксп. = 1,4270;  $n_D^{25}$  табл. = 1,4269 [3]) и путем потенциометрического титрования очищенного ДМФА раствором гидроксида тетраметиламмония в изопропаноле, которое показало отсутствие в ДМФА после очистки кислых примесей.

На рис. 1 представлены данные по изменению во времени приведенной вязкости  $\eta_{sp}$  0,7%-ных растворов ПУС-1 и ПУС-2 при различных температурах. Как видно, вязкость растворов со временем уменьшается, что наиболее заметно для образца с большей ММ, и достигает некоторого предельного значения. Это может быть связано с тем, что после приготовления раствора происходит процесс его гомогенизации, в растворе устанавливается сольватационное равновесие, макромолекулы принимают наиболее вероятную конформацию. Из рис. 1 также видно, что с ростом температуры вязкость растворов уменьшается. Это не является следствием деструкции полимера, так как кривые потери веса (ТГ-кривые), снятые на воздухе и в атмосфере аргона, свидетельствуют об отсутствии термоокислительной деструкции ПУС в указанном интервале температур. С ростом температуры соответственно снижается характеристическая вязкость  $[\eta]$  растворов. Зависимости  $lg[\eta]$  от обратной температуры для каждого образца, полученные через каждый час нагревания в течение 6 ч, приближенно можно представить в виде двух прямых, пересекающихся в области 313–323 К (рис. 2). Этую зависимость необходимо сопоставить с изменением при нагревании вязкости растворителя. Вязкость ДМФА линейно уменьшается в интервале 293–353 К [4], что свидетельствует об отсутствии структурных аномалий растворо-