

УДК 541(64 + 127).542.952

СПОСОБ РАСЧЕТА КОНСТАНТ ОГРАНИЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ И КОНСТАНТ ДЕЗАКТИВАЦИИ ЦЕНТРОВ РОСТА В АНИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПО ДАННЫМ КИНЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

© 1993 г. П. С. Захаров, С. С. Иванчев, А. В. Крыжановский

Охтинское научно-производственное объединение "Пластполимер"
195108 Санкт-Петербург, Полюстровский пр., 32

Поступила в редакцию 18.05.92 г.

Предложен альтернативный способ определения констант скоростей реакций ограничения полимерной цепи и констант дезактивации активных центров, заключающийся в системе последовательных расчетов при выравнивании экспериментальных зависимостей констант скоростей реакций полимеризации от времени по методу наименьших квадратов. По приведенному алгоритму осуществлен расчет констант ограничения и дезактивации в процессе полимеризации этилена под действием катализаторов типа $TiCl_4 / MgCl_2 \cdot P$ и $TiCl_4 \cdot n(OPh)_n / MgCl_2 \cdot P$ (P – полимерный углеводородный остаток). Обобщены литературные данные, свидетельствующие о совпадении результатов, полученных только в процессе кинетических исследований, с известными ранее.

Достижения последних лет в области создания различных модификаций катализитических систем типа Циглера–Натта позволяют говорить о наличии огромного банка катализаторов этого типа. Однако использование их в реальных системах полимеризации и сополимеризации затруднено из-за отсутствия однозначных количественных кинетических параметров катализитических систем – числа центров роста, констант скорости роста, констант ограничения растущих цепей, констант дезактивации активных центров.

Существующие способы оценки числа центров роста, констант скоростей роста, ограничения растущих цепей и дезактивации активных центров подразделяются на радиохимические [1–4], на способы, использующие ингибиторы полимеризации (CO , CO_2 , CS_2 , аллены и т.п. [5]), а также на так называемые кинетические методы, требующие дополнительных сведений по ММР полимеров [6–8]. Критический анализ недостатков первых двух методов подробно изложен в работах [1, 2]. Трудности кинетических методов состоят в необходимости многократных построений (линеаризации) кинетических зависимостей в специальных координатах, сопровождаемых экстраполяцией. Кроме того, они требуют проведения достаточно трудоемкого эксперимента по определению M_n или P_n . Известны попытки описания кинетики анионно-координационной полимеризации с применением математических моделей. В этом случае также необходимо использование данных по молекулярным характеристикам образующегося полимера [9, 10]. Разработка алгоритма расчета кинетических параметров процесса связана с составлением слож-

ных схем маршрутов элементарных реакций, выбором начальных значений констант и "коридоров" их изменений, что во многом субъективно.

Наряду с этим существует принципиальная возможность непосредственного расчета констант скоростей элементарных реакций из кинетических кривых, базирующаяся на анализе последовательности всех реакций [1, 11]. В основе предлагаемого нами способа расчета лежит выравнивание дифференциальной функции изменения числа активных центров во времени, преобразованной разделением переменных и интегрированием в выражение

$$k_{\text{эф}} = \{ k_i k_p n_p c_M [1 - \exp(-k_i c_M - k_o^M c_M - \\ - k_o^{Al} c_{Al} - k_o^H c_H - k_o^{\text{мод}} c_{\text{мод}} - k_o^{c\pi}) \tau] \times \\ \times \exp[-\tau(k_1^{Al} c_{Al} + k_1^{c\pi})] \} / (k_i c_M + k_o^M c_M + \\ + k_o^{Al} c_{Al} + k_o^H c_H + k_o^{\text{мод}} c_{\text{мод}} + k_o^{c\pi}), \quad (1)$$

в котором k_o – константа скорости реакции ограничения полимерной цепи с участием мономера – M , алюминийорганического соединения – Al , водорода – H , модификатора – мод ; c – концентрация соответствующего компонента, k_i – константа скорости инициирования, k_p – константа скорости роста, n_p – число центров роста, $k_{\text{эф}}$ – эффективная константа полимеризации, τ – время, k_1 – константа дезактивации, $k_o^{c\pi}$ – спонтанная константа дезактивации.

Это уравнение учитывает все стадии процесса анионно-координационной полимеризации, при условии отсутствия полицентровости в описании

числа центров роста и сохранении первого порядка реакций по концентрации алюминийорганического соединения, что не бесспорно [12].

Введение новых переменных

$$A = k_{\text{и}} c_{\text{и}} + k_{\text{o}}^{\text{M}} c_{\text{и}} + k_{\text{o}}^{\text{Al}} c_{\text{Al}} + k_{\text{o}}^{\text{H}} c_{\text{H}} + k_{\text{o}}^{\text{Cn}} + k_{\text{o}}^{\text{mod}} c_{\text{mod}} \quad (2)$$

$$B = k_{\text{d}} c_{\text{Al}}^{\text{Al}} + k_{\text{d}}^{\text{Cn}} \quad (3)$$

$$P = \frac{k_{\text{i}} k_{\text{p}} n_{\text{p}} c_{\text{и}}}{A}$$

позволяет переписать уравнение (1) в виде

$$k_{\text{эф}} = P \cdot \exp(-B_i) - P \cdot \exp(-B_t - A_i). \quad (4)$$

С целью определения значений параметров A и B , характеризующих процессы ограничения растущей цепи и дезактивации активных центров, возможно провести линеаризацию экспериментальных данных в координатах

$$Y = \frac{k_{\text{эф}}^3}{k_{\text{эф}}^1} \quad \text{и} \quad X = \frac{k_{\text{эф}}^2}{k_{\text{эф}}^1} \quad [13].$$

В них тройки последовательных значений констант $k_{\text{эф}}^1$, $k_{\text{эф}}^2$ и $k_{\text{эф}}^3$ берутся из временной зависимости с некоторым постоянным шагом h . Метод наименьших квадратов позволяет получить уравнение прямой $Y = F + EX$, в котором коэффициенты связаны с параметрами A и B экспоненциальными уравнениями

$$E = \exp(-Bh) + \exp(-Bh - Ah), \quad (5)$$

$$F = -\exp(-2Bh - Ah). \quad (6)$$

Из уравнений (5) и (6) можно вычислить параметры A и B . Переменную P из выражения (4) расчитывают с использованием всех экспериментальных точек опыта по формуле

$$P = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{k_{\text{эф}}^{\text{и}}}{\exp(-B\tau_i) [1 - \exp(-A\tau_i)]}$$

Скорость полимеризации при постоянных условиях реакции определяется концентрацией активных центров. Поэтому в точке экстремума на зависимости $k_{\text{эф}}$ от t , скорости образования и гибели активных центров должны быть равны друг другу, т.е. справедливо равенство

$$k_{\text{и}} c_{\text{и}} = k_{\text{d}} c_{\text{Al}} + k_{\text{d}}^{\text{Cn}} = B^{(\cdot)\max},$$

где $B^{(\cdot)\max}$ соответствует параметру B из выражения (3) и относится к точке времени максимальной активности катализатора.

Для непосредственного определения констант ограничения полимерной цепи за счет реакций передач на мономер, алюминийорганическое соединение, водород, модификатор, а также диспропорционирования представляется возможным с учетом сказанного и формулы (2) сформировать матрицу вида

$$k_{\text{и}}^1 + k_{\text{o}}^{\text{M}} c_{\text{и}}^1 + k_{\text{o}}^{\text{Al}} c_{\text{Al}}^1 + k_{\text{o}}^{\text{H}} c_{\text{H}}^1 + k_{\text{o}}^{\text{mod}} c_{\text{mod}}^1 = \\ = A^1 - B^{(\cdot)\max_1}$$

$$k_{\text{и}}^2 + k_{\text{o}}^{\text{M}} c_{\text{и}}^2 + k_{\text{o}}^{\text{Al}} c_{\text{Al}}^2 + k_{\text{o}}^{\text{H}} c_{\text{H}}^2 + k_{\text{o}}^{\text{mod}} c_{\text{mod}}^2 = \\ = A^2 - B^{(\cdot)\max_2}$$

.....

$$k_{\text{и}}^j + k_{\text{o}}^{\text{M}} c_{\text{и}}^j + k_{\text{o}}^{\text{Al}} c_{\text{Al}}^j + k_{\text{o}}^{\text{H}} c_{\text{H}}^j + k_{\text{o}}^{\text{mod}} c_{\text{mod}}^j = \\ = A^j - B^{(\cdot)\max_j}.$$

В ней каждая строка относится к отдельному опыту. Решение матрицы известными методами относительно концентраций компонентов каждого опыта дает вектор ответов констант ограничений. Следует отметить, что концентрация этилена при этом должна поддерживаться постоянной в ходе опыта, а содержание других компонентов, находящихся в значительном избытке по отношению к активным центрам, остается постоянным в силу обратимости побочных реакций и чистоты исходных реагентов.

Аналогичным образом, но с учетом равенства (3), формируется и решается матрица относительно константы дезактивации активных центров k_{d} и спонтанной константы дезактивации k_{d}^{Cn} .

Поскольку расчеты связаны с громоздкими вычислениями алгоритм нахождения констант, приведенный на рис. 1, реализован в виде программы на языке FORTRAN.

Титан-магниевая катализитическая система формулы $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 \cdot \text{P}$ получалась диспергированием безводного хлорида магния в шаровой мельнице в присутствии четыреххлористого титана. Общее содержание титана составило 1.1 масс. %. Катализатор типа ТМК-2 общей формулы $\text{TiCl}_{4-n}(\text{OPh})_n/\text{MgCl}_2 \cdot \text{P}$ синтезировали согласно работе [14] при содержании переходного металла 1.2 масс. %. Все работы по синтезу и испытаниям катализаторов проводили в среде аргона (содержание влаги 3 - 5 ч на млн. и кислорода 5 - 6 ч. на млн). Подготовку растворителя и реагентов проводили по методикам, приведенным в работе [15]. Испытания катализаторов осуществляли в терmostатированном стальном реакторе емкостью 0.2 л, снабженном рубашкой и мешалкой с экранированным электродвигателем. Началу полимеризации соответствовал момент разбития ампулы с катализатором в среде углеводородного растворителя с концентрацией $\text{Al}(\text{изо-Ви})_2\text{H}$ 0.2 - 0.5 г/л. Определение $k_{\text{эф}}$ проводили по убыли давления мономера в буферной емкости. Расчет других констант проводили на мини ЭВМ СМ-1420. Требуемые в процессе расчета концентрации этилена и водорода в среде углеводородного растворителя (при учете экзотермии реакций) вычисляли по регрессион-

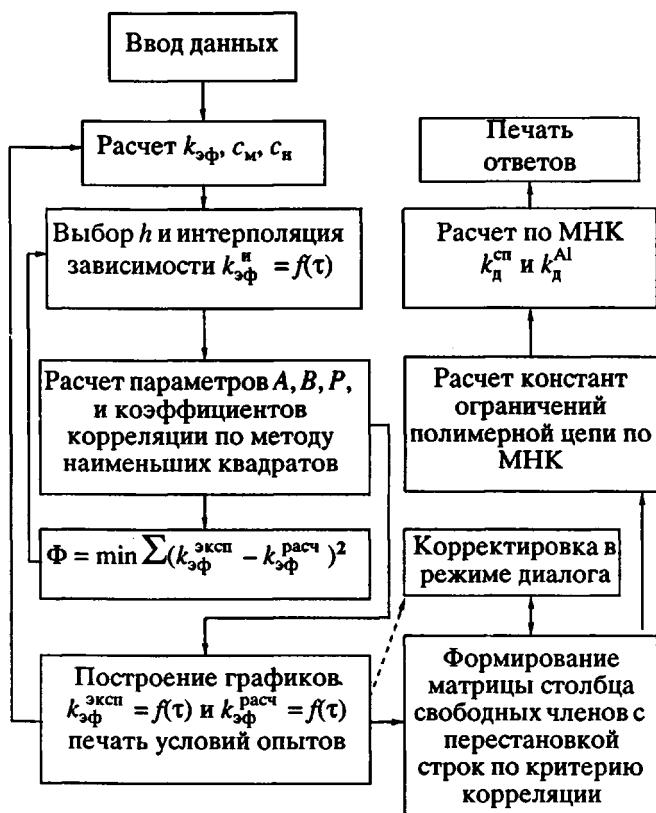


Рис. 1. Алгоритм расчета констант ограничения полимерной цепи и дезактивации активных центров. МНК – метод наименьших квадратов, h – шаг интерполирования функции $k_{3\phi} = f(\tau)$, τ – время полимеризации.

ным трехфакторным уравнениям, полученным с использованием данных программы парожидкостного равновесия [16].

По приведенному на рис. 1 алгоритму провели обработку пятнадцати полимеризационных опытов, поставленных на модельном титан-магниевом катализаторе формулы $TiCl_4/MgCl_2 \cdot P$, модифицированном нормальным хлористым бутилом, и четырнадцати опытов с использованием катализатора типа ТМК-2. Опыты, проводимые в

течение 1–2 ч, различались концентрациями алюминийорганического соединения, водорода, модификатора и мономера. Как показали пробные расчеты, численные значения коэффициентов A , B и P существенно зависят от величины выбранного интервала экстраполирования h уравнений (5) и (6). В связи с этим была программно реализована возможность выбора такого интервала, а следовательно и коэффициентов, при котором обеспечивался минимум функционала

$$\Phi = \min \sum_{i=1}^n (k_{3\phi}^{\text{эксп}} - k_{3\phi}^{\text{расч}}),$$

где $k_{3\phi}^{\text{эксп}}$ – экспериментально определенные значения эффективной константы полимеризации, а $k_{3\phi}^{\text{расч}}$ – рассчитанные посредством найденных коэффициентов по уравнению (4).

Корректность определения коэффициентов этого уравнения подтверждается хорошим совпадением экспериментальных и расчетных значений констант полимеризации, демонстрируемым на рис. 2.

В результате решения матрицы получены значения констант скоростей реакций ограничения полимерной цепи, приведенные в первых двух строках таблицы. В качестве сравнимых с ними данных в таблицу сведены результаты работ [4, 10, 18].

Константы ограничения для системы $TiCl_{4-n}(OPh)_n/MgCl_2 \cdot P-Al(iso-Bu)_2H$ получены перемножением k_o/k_p на величину k_p из работы [4]. Для четвертой строки по аналогии использовали $k_p = 15000$ л/моль с, полученную радиохимическим способом. Как видно из приведенных данных, в случае титан-магниевой каталитической системы, полученной диспергированием в шаровой мельнице, сохраняется зависимость $k_o^{\text{cp}} \ll k_o^M < k_o^A < k_o^H$ соответствующая известным литературным данным для широкого ряда α -олефинов, независимо от температуры полимеризации [1, 3]. Минимальное влияние n -BuCl на кинетику полимеризации и свойства полимера,

Таблица 1. Константы ограничения полимерной цепи* при супензионной полимеризации этилена под действием титан-магниевых катализаторов

Тип катализитической системы	k_o^A	k_o^H	k_o^M	k_o^{cp}	k_o^{mol}
$TiCl_4/MgCl_2 \cdot P + Al(iso-Bu)_2H - n$ -BuCl	4.126	62.0	1.672	0.196	1.33
$TiCl_{4-n}(OPh)_n/MgCl_2 \cdot P + Al(iso-Bu)_2H + n$ -BuCl	0.03	17.2	0.580	0.071	0.917
$TiCl_{4-n}(OPh)_n/MgCl_2 \cdot P + Al(iso-Bu)_2H$	12.96	194.4	0.648	0.00243	–
$TiCl_4/MgCl_2 \cdot P + Al(iso-Bu)_2H$	2.4	36.0	0.12	0.00045	–
$TiCl_3 + Al(iso-Bu)_3$	8.7	–	1.3**	–	–
$TiCl_{4-n}(OPh)_n/MgCl_2 \cdot P + Al(iso-Bu)_2H$	0.1 - 30	20 - 4	0.02 - 0.0007	–	–

* Размерность констант л/моль с.

** Температура 343 К.

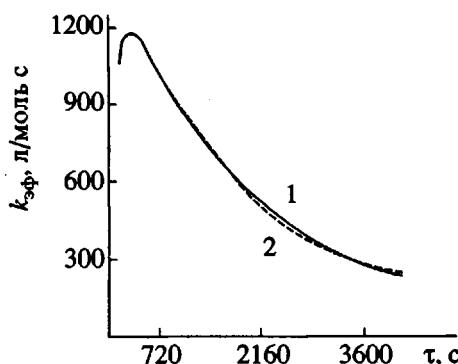


Рис. 2. Сопоставление расчетных (1) и экспериментальных (2) данных зависимости константы полимеризации от длительности эксперимента, при найденных коэффициентах $A = 0.011884$, $B = 0.00041087$ и $P = 1449$. Коэффициент корреляции модели 0.9945 ± 0.0016 .

отмеченные нами ранее [15], подтверждается низким значением $k_o^{\text{мод}}$, равным $0.917 \cdot 1.330$ л/моль с. Неожиданно низкая константа передачи цепи на алюминийорганическое соединение для модифицированного катализатора ТМК-2, возможно, обусловлена замедлением реакции передачи цепи вследствие сольватации активного центра полярным модификатором и возникновением больших стерических препятствий при продвижении объемной алюминийорганической группировки к связи металл-углерод. Дезактивация ТМК-2 алюминийорганическим соединением также меньше по сравнению с катализатором, полученным в шаровой мельнице. Соответствующие константы составляют 0.0166 и 0.305 л/моль с при примерно равных константах спонтанной дезактивации – 0.000168 и 0.00009 л/моль с. Полученные значения по своему порядку соответствуют литературным данным для аналогичных титансодержащих катализических систем, испытанных в сходных с нашими условиях [2, 4, 10, 17].

Таким образом, описанный выше метод расчета, основанный на выравнивании сложной функции изменения числа активных центров от времени, позволяет быстро и с достаточной степенью адекватности определить влияние добавок-модификаторов на скорость элементарных реакций ограничения растущей цепи. Это может быть использовано для математического описания влияния примесей на скорость процесса и свойства полимера. Благодаря быстроте расчетов по данному методу и достоверности он может быть использован для математического моделирования реальных технологических процессов. Установленное в работе малое влияние примесей хлористого бутила на k_o указывает на то, что в

процессе синтеза катализатора нет необходимости его отмычки от избытка хлористого бутила, что позволяет значительно упростить процесс получения титан-магниевого катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М., 1976. С. 415.
- Захаров В.А., Букатов Г.Д., Ермаков Ю.И. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 11. С. 2213.
- Жубанов Б.А., Заворожин Н.Д. Координация и катализ полимеризации олефинов. Алта-Ата, 1987. С. 192.
- Злотников Л.М., Баулин А.А., Соколов В.Н., Григорьев В.А., Будтов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2527; Злотников Л.М., Пономарева Е.Л., Хайкин С.Я., Коротков С.И., Григорьев В.А., Будтов В.П., Иванчев С.С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 16.
- Mejzlik J., Vozka P., Kratochvila J., Lesna M. Prok. Int. Symp. "Transit. Metals and Organometal. Catal. Olefin". Hamburg, 1988. P. 79.
- Natta G., Pasquon I. Advances Catalysis related Subjects. 1959. т. 11. Р. 1.
- Gieseman J., Klaude W., Ulbricht J. // Plaste und Kautschuk. 1985. N. 4. S. 126.
- Козлов В.Г., Будтов В.П., Нефедьев К.В., Монахов Ю.Б., Толстиков Г.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 2. С. 411.
- Крейцер Т.В., Баулин А.А., Иванчев С.С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 557.
- Злотников Л.М., Крейцер Т.В., Пономарева Е.Л. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 94.
- Новокшонова Л.А. // Изв. АН СССР. 1963. № 7. С. 1176; Новокшонова Л.А., Берсенева Г.П., Цветкова В.И., Чирков Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 3. С. 562.
- Корнеев Н.Н., Попов А.Ф., Кренцель Б.А. Комплексные металлоорганические катализаторы. Л., 1969. С. 208.
- Бронштейн И.Н., Семеняев К.А. Справочник по математике. М., 1962. С. 583.
- Махтарулин С.И., Захаров В.А., Никитин В.Е., Семенова А.С., Григорьев В.А., Стефанович Л.Г., Злотников Л.М. Пат. 230160 ГДР. Изобр. стран мира. 1985. Вып. 16. № 13. С. 5.
- Иванчев С.С., Крыжановский А.В., Захаров П.С., Богданов-Катьков Н.В., Пономарева Е.Л. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1167.
- Давыдов А.Н., Коган С.И., Крейцер Т.В. Полимеризационные процессы. Аппаратурно-технологическое оформление и математическое моделирование. Л., 1976. С. 113.
- Злотников Л.М., Пономарева Е.Л., Коротков С.И. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 892.
- Захаров В.А., Букатов Г.Д., Чумаевский Н.Б. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 18. № 4. С. 848.

A Kinetic Method for the Evaluation of the Rate Constants of Chain-Breaking Reactions and of the Propagating Centers Deactivation in Anionic-Coordination Polymerization

P. S. Zakharov, S. S. Ivanchev, and A. V. Kryzhanovskii

Okhta Scientific-Production Association "Plastpolimer", St. Petersburg

Abstract – An alternative way to evaluate the rate constants of polymer chain-breaking and of the active centers deactivation is proposed. This involves consecutive calculations smoothing the experimental dependences of polymerization rate constants on time by the least-squares method. Calculation of the rate constants of chain-breaking and deactivation for ethylene polymerization under the action of $TiCl_4/MgCl_2P$ and $TiCl_4 \cdot n(OPh)_n/MgCl_2P$ (P is the hydrocarbon polymer radical) catalysts is undertaken according to the algorithm developed. The results obtained in kinetic studies agree well with the published data, which are also summarized in this paper.