

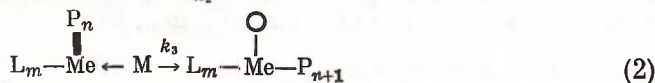
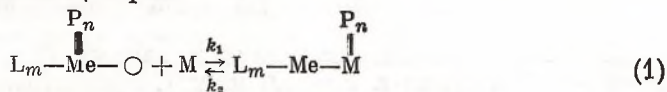
УДК 541.127:547.313.3

ХИМИЯ

Н. Д. ЗАВОРОХИН, В. В. БЕЛЯЕВ, Т. А. ВЛАСОВА,
М. В. ФАВОРСКАЯ, академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ

**ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА
ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ НА ГОМОГЕННОЙ
КОМПЛЕКСНОЙ СИСТЕМЕ $VCl_4 - Al(изо-C_4H_9)_2Cl - CCl_4$**

В некоторых работах постулируется (1-3), что полимеризация олефинов на комплексных катализаторах протекает по двухстадийной схеме, включающей предварительное образование π -комплекса олефина с переходным металлом активного центра:



(L_m — лиганды иона Me ; \bigcirc — свободное координационное место; P_n — растущая цепь; k_1 , k_2 и k_3 — константы скорости элементарных актов). Из этой схемы видно, что в общем случае наблюдаемая скорость полимеризации зависит от скоростей элементарных актов обеих стадий процесса ($w = k_1 k_3 [M] C^* / (k_1 [M] + k_2 + k_3)$) и экспериментально оцениваемая константа скорости роста цепи (k_p) является сложной и определяется выражением

$$k_p = k_1 k_3 / (k_1 [M] + k_2 + k_3).$$

Первый порядок по мономеру, наблюдаемый при полимеризации олефинов на комплексных катализаторах, объясняют следующими условиями: 1) скорость полимеризации определяется низкой концентрацией π -комплексов, когда константа устойчивости $K \ll 1$ ($K = k_1/k_2$) и лимитирующей стадией является скорость образования π -комплексов $k_3 \gg k_1 [M] + k_2$ и

Таблица 1

Т-ра, °С	w , мол/мин·г		
	$C_M = 0,15$ мол/л	$C_M = 0,4$ мол/л	$C_M = 0,66$ мол/л
-20	$1,04 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
-10	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,29 \cdot 10^{-2}$
0	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$1,76 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
+10	$1,04 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
+20	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$11,3 \cdot 10^{-2}$

$w = k_1 [M] C^*$ (3-6); 2) скорость роста определяется равновесной концентрацией π -комплексов и скоростью встраивания мономера по активной связи $Me - C$ (7) ($k_2 \gg k_1 [M] + k_3$ и $w = \frac{k_1}{k_2} k_3 [M] C^*$) и лимитирующей стадией является миграция алкильной группы (8).

Если скорость образования π -комплекса велика ($k_1 [M] \gg k_2 + k_3$), а устойчивость его значительна ($K \gg 1$), то должен наблюдаться нулевой порядок по мономеру ($w = k_3 C^*$). Лимитирующей стадией в этом случае явля-

ется внутрисферная перестройка комплекса с увеличением растущей цепи на одну мономерную единицу.

Как нами установлено, нулевой порядок по мономеру реализуется при пониженных (от -20 до 0°), дробный при $+10^\circ$ и первый порядок при температуре $+20^\circ$ в случае полимеризации пропилена на гомогенной системе $VCl_4 + Al(изо-C_4O_9)_2Cl + CCl_4$ (табл. 1). В одной из последних работ (9) методом радиоактивных координационных ингибиторов показано наличие двухстадийного механизма полимеризации олефинов. Нулевой порядок, по-видимому, обуславливается положительным индукционным эффектом метильной группы пропилена и относительно резкой зависимостью константы устойчивости π -комплекса в CCl_4 ($K=k_1/k_2$) от температуры.

На основании линейной зависимости \bar{P}_v от τ (10), при допущении, что величина коэффициента полидисперсности γ не изменяется, была оценена элементарная константа скорости роста цепи (k_2), которая при -20° равна $28,0 \text{ мин}^{-1}$, с точностью до (γ).

τ , мин.	5	10	15	20
\bar{M}_v^*	5190	11 590	14 060	23 090
\bar{P}_v	124	276	335	545

На основании экспериментальных данных (при температуре -20° и $w=1,0 \cdot 10^{-2}$ мол/мин·г, $k_2=28,0 \text{ мин}^{-1}$), концентрация активных центров роста составляет $\sim 7,0 \cdot 10^{-2}$ мол. на 1 мол. VCl_4 .

Институт химических наук
Академии наук КазССР

Поступило
6 VIII 1973

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Patat, H. Sinn, Angew. Chem., v. 70, 496 (1958). ² G. Natta, J. Pasquon, Adv. in Catalysis, v. 11, 68 (1959). ³ E. B. Заболотская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., т. 2, № 8, 1213 (1960). ⁴ A. Schindler, Makromol. Chem., v. 70, 94 (1964). ⁵ Ю. И. Ермаков, Тр. IV Международн. конгресса по катализу, т. 1, М., 1970, стр. 209. ⁶ G. Natta, J. Pasquon, Adv. in Catalysis, v. 11, 1 (1959); G. Natta, A. Zambelli et al., Chim. e Ind., v. 48, 1298 (1966). ⁷ Ю. И. Ермаков, В. А. Захаров, I Советско-японский семинар по катализу, Новосибирск, 1971, препринт 26. ⁸ П. Косси, Тр. IV Международн. конгресса по катализу, т. 1, М., 1970, стр. 210. ⁹ В. А. Захаров, Г. Д. Букагов и др., ДАН, т. 207, № 4, 857 (1972). ¹⁰ G. Bier, A. Gumboldt, G. Schleitzer, Makromol. Chem., v. 58, 43 (1962). ¹¹ P. Parrini, F. Sebastiano, G. Mes-sina, Makromol. Chem., v. 38, 27 (1960).

* M_v определено по формуле (11).