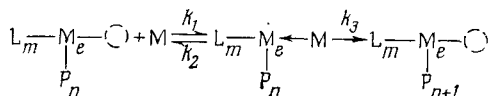


Н. Д. ЗАВОРОХИН, В. В. БЕЛЯЕВ, О. А. ТЕМКИН,
академик АН КазССР Б. А. ЖУБАНОВ

О ДВУХСТАДИЙНОМ ХАРАКТЕРЕ РЕАКЦИИ РОСТА ЦЕПИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ НА КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Для объяснения механизма реакции роста цепи при полимеризации олефинов на комплексных катализаторах типа Циглера — Натта принята, что реакция протекает в две стадии. В первой стадии происходит образование промежуточного π -комплекса олефина с центром роста, представляющим собой координационно-ненасыщенное комплексное соединение переходного металла с активной металл — углеродной связью. Во второй стадии происходит внедрение π -связанного мономера по активной металл — углеродной связи:



Концепция двухстадийности реакции роста основывается на сумме данных, полученных при сополимеризации (¹, ²), существованием полярных (³) и координационных (⁴) ингибиторов. Представление о π -комплексе как промежуточном соединении в реакции роста цепи использовалось в ряде теоретических работ (⁵⁻⁷). Исходя из приведенной схемы, можно легко показать, что скорость полимеризации описывается выражением:

$$w = k_1 \cdot k_3 C_0^* C_M / (k_1 C_M + k_2 + k_3), \quad (1)$$

где k_1 , k_2 и k_3 — константы скорости элементарных актов; C_M — концентрация мономера и C_0^* — сумма свободных и закомплексованных активных центров. Из этого уравнения следует, что кинетическим проявлением двухстадийного процесса роста цепи может явиться отклонение от обычно наблюдаемого первого порядка по мономеру до нулевого. Ранее нами было показано (⁸), что в зависимости от температуры полимеризации реализуется нулевой, дробный или первый порядок по мономеру при полимеризации пропилена на системе $\text{VCl}_4 + \text{Al}i\text{iso-Bu}_2\text{Cl} + \text{CCl}_4$.

На рис. 1 представлена зависимость в логарифмических координатах скорости полимеризации пропилена от концентрации мономера для разных температур. Как видно из рис. 1, в области концентраций пропилена 0,15—1,0 мол/л при проведении полимеризации в CCl_4 с повышением температуры от -20° до 0° наблюдается небольшая тенденция к росту порядка реакции от нулевого до дробного. При температуре $+10^\circ$ порядок реакции уже составляет 0,47. В n -гептане при температуре -20° наблюдается дробный порядок (0,67), а при температуре -40° порядок по мономеру приближается к нулевому (0,2).

В области низких концентраций пропилена (менее 0,08 мол/л при 0° и менее 0,04 мол/л при -10° и -20° при проведении полимеризации в среде CCl_4), вследствие сдвига равновесия в сторону распада π -комплекса, происходит переход к первому порядку по мономеру (рис. 2). Более чем двухкратное увеличение скорости полимеризации пропилена при температуре -20° в среде (рис. 1, 5 и 6) и увеличение порядка реакции (до 0,2)

в присутствии небольших добавок этилена (0,3 мол.%) делает неубедительными попытки объяснения полученных результатов диффузионными явлениями.

Полученные данные авторы связывают с двухстадийным процессом реакции роста макроцепи, следствием которого (в определенных температурных и концентрационных условиях) стадией, определяющей скорость полимеризации, может быть выстраивание π -связанного мономера в растущую цепь (реализуется нулевой порядок) или образование π -комплекса (наблюдается первый порядок по мономеру).

Основным фактором, определяющим природу лимитирующей стадии, является, по-видимому, устойчивость промежуточного π -комплекса. Кон-

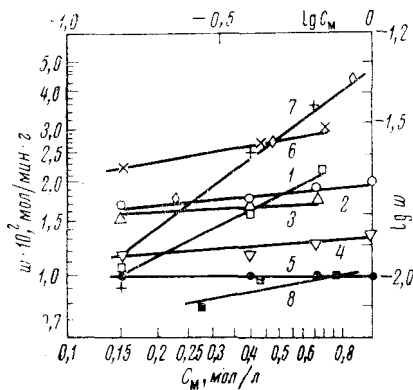


Рис. 1

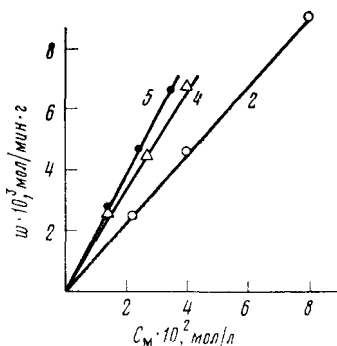


Рис. 2

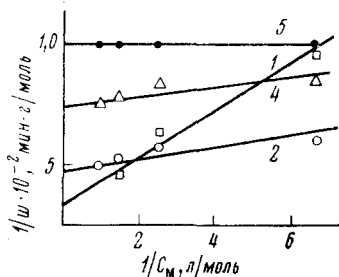


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость логарифма скорости полимеризации пропилена на системе $\text{VCl}_4 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ от логарифма концентрации мономера. Условия здесь и на рис. 2 и 3: $C_{\text{VCl}_4} = 0,2-0,3$ г/л, $\text{Al}/\text{V} = 20$. 1-6 — CCl_4 , 7-8 — *n*-гептан; 1 — при 10° , 2 — при 0° , 3 — -5° , 4 — -10° , 5-7 — -20° , 8 — -40° , 6 — пропилен содержит 0,3 мол.% этилена

Рис. 2. Изменение скорости полимеризации пропилена на системе $\text{VCl}_4 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} - \text{CCl}_4$ при низких концентрациях мономера

Рис. 3. Зависимость $1/w_{\text{уд}}$ от $1/C_m$ по данным рис. 1

центрация мономера, при которой достигается определенная степень закомплексованности, последовательно снижается с уменьшением температуры вследствие увеличения устойчивости π -комплексов. Это приводит к тому, что в условиях, когда скорость полимеризации определяется в основном стадией координации (первый порядок — низкие концентрации мономера), наблюдается обращение температурной зависимости скорости реакции (рис. 2). Необходимо также отметить, что в условиях, когда активные центры закомплексованы, реализуется нулевой порядок по мономеру и наблюдаемая скорость полимеризации является предельной величиной, равной произведению константы внедрения (k_3) на концентрацию закомплексованных центров роста.

На рис. 3 представлена экспериментальная зависимость $1/w_{\text{уд}}$ от $1/C_m$. Нетрудно видеть, что, согласно уравнению (1), отрезки, отсекаемые на оси ординат, равные $1/k_3 A^*$, являются предельными скоростями, а тангенс угла наклона прямых равен $k_2 + k_3/k_1 \cdot k_3 A^*$. Из этих данных можно легко найти величины $k_1/(k_2 + k_3)$, характеризующие в первом приближе-

Таблица 1

Т-ра, °C	При C_M от 0,15 до 1 мол/л		При $C_M = 0,08$ мол/л	
	$w_{\text{пред}} = k_3 A^* \cdot 10^2$, мол/мин · г	$k_1/(k_2 + k_3)$, л/моль	$k_{\text{эфф}}$, л/мин · г	$k_{\text{эфф}}/k_3 A^*$, л/моль
+10	2,78	3,94	—	—
0	2,08	18,8	0,112	5,38
-10	1,39	55,3	0,164	11,8
-20	1,0	—	0,192	19,2

A^* — число молей активных центров, образующихся из 1 г VCl_4 .

лии устойчивость π -комплексов. Полученные величины представлены в табл. 1, в которой также приведены величины, определяемые как отношение эффективной константы скорости в условиях первого порядка (при низких концентрациях мономера) к предельной величине скорости ($k_3 A^*$).

Из данных табл. 1 видно, что с понижением температуры устойчивость π -комплексов резко возрастает. Согласно уравнению, описывающему реакцию первого порядка, значения $k_{\text{эфф}}/k_3 A^*$ должны быть равны величине $k_1/(k_2 + k_3)$. Как видно из данных табл. 1, эти члены не равны. Отклонение, по-видимому, можно связать с наличием медленного процесса иницирования роста цепи при низких концентрациях мономера. Температурная зависимость для величины $k_3 A^*$ подчиняется экспоненциальному закону. Вычисленная из этой зависимости энергия активации роста цепи равна 4,9 ккал/моль.

Для оценки концентрации активных центров (A^*) и элементарной константы скорости роста k_3 использовали метод ингибирования полимеризации CO. Считая, что CO расходуется только на отравление активных центров (⁹), пашли, что при 0° активно 10,9% (0,109 мол/моль VCl_4), а при -20° 13,6% (0,136 мол/моль VCl_4). На основании значений предельных скоростей ($k_3 A^*$), рассчитаны элементарные константы роста k_3 , которые оказались равными $38,6 \pm 2,5$ и $14,2 \pm 0,8$ мин⁻¹ соответственно.

Институт химических наук
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
11 VIII 1975

Институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Natta, F. Danusso, D. Sianesi, Makromolek. Chem., v. 30, 238 (1959). ² E. B. Заболотская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., т. 2, № 8, 1213 (1960). ³ C. F. Feldman, E. Perry, J. Polymer Sci., v. 46, № 147, 217 (1960). ⁴ В. А. Захаров, Г. Д. Букатов и др., ДАН, т. 207, № 4, 857 (1972). ⁵ P. Cossee, J. Catalysis, v. 4, 80 (1964); P. Cossee, Rec. trav. chim., Pays-Bas, v. 85, 1151 (1966); П. Коссе, П. Росс, Н. Х. Шахтштейндер, Матер. IV Международн. конгр. по катализу, М., 1968, препринт 14. ⁶ J. W. Begley, F. Pennella, J. Catalysis, v. 8, № 3, 203 (1967). ⁷ D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. J. P. Stewart, J. Chem. Soc., Dalton Trans., v. 18, 1972 (1972). ⁸ Н. Д. Заворохин, В. В. Беляев и др., ДАН, т. 215, № 3, 593 (1974). ⁹ А. А. Коротов, Е. Н. Маранджева, З. А. Хренова, Сб. Полимеризация изопрена комплексными катализаторами, М. — Л., «Химия», 1964, стр. 41.