

## ВЛИЯНИЕ АМИНОВ НА СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ПРОПИЛЕНА

*Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева,  
Л. А. Савельев*

В последние годы достигнуты большие успехи в области стереоспецифического синтеза полимеров а-олефинов, отличающихся пространственно регулярным строением молекулярных цепей. Этот процесс протекает при участии каталитических комплексов, получающихся при смешении галоидов металлов переходной валентности и металлогорганических соединений. Составной частью комплексного катализатора является твердая поверхность. Ее свойства и состояние в значительной мере влияют на направление полимеризационного процесса. Это обстоятельство, а также некоторые другие особенности позволяют находить много существенно общих черт в механизмах взаимодействия гетерогенной стереоспецифической полимеризации под влиянием комплексных катализаторов и других каталитических реакций, протекающих на твердой поверхности. По аналогии с гетерогенным катализом можно ожидать, что на свойства комплексных катализаторов стереоспецифической полимеризации будет оказывать влияние введение различных добавок, способных взаимодействовать по крайней мере с одним из компонентов каталитической системы.

К сожалению, в настоящее время в литературе имеется очень мало публикаций, посвященных исследованию влияния специально подобранных примесей на свойства каталитической системы и направление процесса. Вместе с тем, значение этих факторов убедительно показано на многих примерах гетерогенного катализа других химических процессов.

Мы считали целесообразным исследовать влияние органических соединений нуклеофильного типа (оснований по Льюису), способных взаимодействовать с обоими компонентами каталитической системы [1—4] и, в частности, аминов на стереоспецифическую полимеризацию пропилена. Изучение поведения гетерогенной каталитической системы Циглера—Натта в процессе стереоспецифической полимеризации при введении добавок может помочь глубже разобраться в механизме элементарных процессов этой реакции.

В литературе имеется лишь одно сообщение о полимеризации гексена-1 в присутствии каталитической системы  $TiCl_4$  (20 ммоль) в смеси с  $Al(iso-C_4H_9)_3$  (10 ммоль), где показано ингибирующее действие триэтиламина [5]; 2 ммоля последнего ингибировали реакцию полимеризации, которая снова начиналась при введении свежей порции катализатора.

Опыты по полимеризации пропилена мы проводили в четырехлитровых металлических реакторах при  $60^\circ$  в течение 10 час. на каталитической системе  $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_3$  (молярное соотношение 3 : 1) в среде насыщенного углеводорода. Амины вводили в различных соотношениях к треххлористому титану, причем порядок загрузки компонентов катализатора и амина заметно не влиял на результаты опытов. Чаще всего

мы добавляли амины в заранее приготовленную смесь. Результаты некоторых опытов по влиянию триэтиламина, дифениламина, анилина и диметиланилина на стереоспецифическую полимеризацию пропилена приведены в таблице.

Таблица

## Полимеризация пропилена в присутствии аминов

№ опыта	Молярное соотношение амин $\text{TiCl}_3$	Молекулярный вес полимера	Выход, г	№ опыта	Молярное соотношение амин $\text{TiCl}_3$	Молекулярный вес пропилена	Выход, г				
<b>Донор электронов — анилин</b>											
1	—	67200	287	17	—	53600	335				
2	0,5	124000	288	18	—	65000	278				
3	1	168000	251	19	0,5	117000	278				
4	1	168000	260	20	0,5	113000	225				
<b>Донор электронов — дифениламин</b>											
5	—	77800	—	21	1,0	156000	283				
6	—	63400	300	22	1,0	156000	380				
7	0,35	117000	—	23	1,7	124000	342				
8	0,4	124000	398	24	4,0	98000	200				
9	1,0	156000	218	<b>Донор электронов — диметиланилин</b>							
10	1,0	180000	246	25	—	53600	335				
11	1,15	166000	374	26	—	65000	268				
12	2,2	78200	—	27	0,5	98400	278				
13	2,2	62400	—	28	1,0	120000	339				
14	2,2	72800	56,6	29	1,0	112000	300				
15	3,8	85600	76,6	30	2,0	111000	—				
16	6,7	72800	116	31	4,0	100000	90				
				32	4,0	105500	114				

Из таблицы следует, что с увеличением соотношения амин : хлорид титана до 1 имеет место резкое увеличение молекулярного веса (в 2–3 раза) при обычном выходе полимера (оп. 1–10, 17–22, 25–29). При избытке амина молекулярный вес полипропилена уменьшался при одновременном снижении выхода продукта (оп. 11–16, 23, 24, 30–32). Как видно, максимальный молекулярный вес соответствовал в условиях эксперимента соотношению амин : хлорид титана = 1 : 1. Этот максимум, на первый взгляд, можно объяснить образованием комплекса аналогичного состава, который обладал повышенной полимеризационной способностью. Отсюда можно было ожидать изменения соотношения элементарных процессов роста и обрыва цепи. Увеличение скорости реакции роста и уменьшение вероятности обрыва цепи должно приводить к увеличению молекулярного веса полимера. В этой связи интересно определить состав и исследовать полимеризационную способность продуктов взаимодействия треххлористого титана и амина, получающихся при различных соотношениях исходных компонентов. Известен только один подобный комплекс состава  $2(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{TiCl}_3$  [1], который был получен прямой реакцией  $\text{TiCl}_3$  с триметиламином в среде жидкого амина. Исследование взаимодействия треххлористого титана с аминами в среде насыщенных углеводородов проводили при соотношении амин : хлорид титана от 0,5 до 10 при 20 и 60°. Исходные компоненты перемешивали в стеклянном реакторе в течение трех час., после чего осадок отфильтровывали при температуре приготовления комплекса, тщательно промывали петролейным эфиром для удаления избытка амина и взвешивали. Все операции проводили в атмосфере сухого азота. Состав комплекса определяли по молярному соотношению, исходя из анализов осадков.

На рис. 1 представлена зависимость состава комплекса от исходного соотношения амин : треххлористый титан в реакционной смеси. Видно, что комплекс состава 1 : 1 имел место только при значительном избытке амина в реакционной массе по отношению к треххлористому титану (приблизительно вдвое). Следовательно, независимо от взятого соотно-

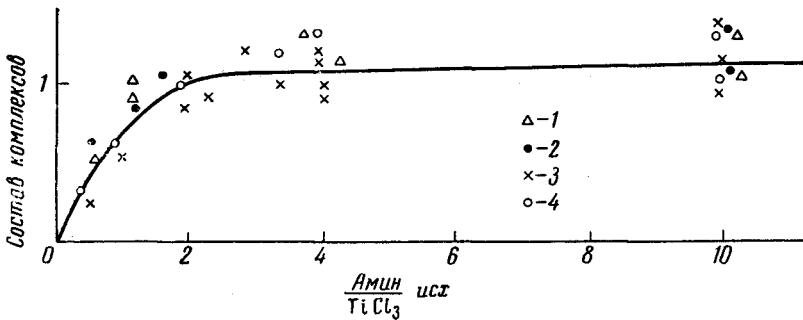


Рис. 1. Зависимость состава осадка от молярного соотношения амин : хлорид титана  
анилин: 1 — 20, 2 — 60°; триэтиламин: 3 — 20, 4 — 60°

шения компонентов, треххлористый титан не полностью захватывал амин из раствора. В фильтрате всегда присутствовал свободный амин. Аналогичные результаты были получены титрованием подготовленных осадков дифенилпикрилгидразилом; была использована способность последнего изменять окраску раствора от фиолетовой до желтой при взаимодействии с TiCl<sub>3</sub> (рис. 2, кривые 1, 2). Видно, что максимально занятая амином поверхность наблюдалась при исходном молярном соотношении амин : хлорид титана, равном двум и более.

Поскольку стереоспецифическую полимеризацию пропилена проводили в присутствии триэтилалюминия, а результаты опытов по анализу осадков показали, что при исходном соотношении амин : хлорид титана равном 1 : 1, взаимодействует 40—60 % первоначально взятого титана (рис. 1), естественно было предположить, что оставшийся TiCl<sub>3</sub> реагировал с триэтилалюминием. Осадки готовили, смешивая треххлористый титан и амин в среде сухих насыщенных углеводородов (*n*-гептав, бензин) с последующим добавлением триэтилалюминия в соотношении к треххлористому титану 3 : 1.

Из рис. 2, 3 видно, что, как и ожидалось, минимум на кривой титро-

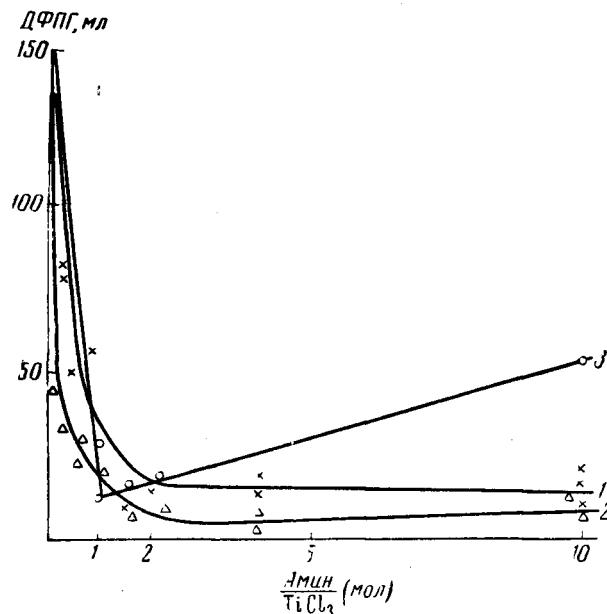


Рис. 2. Кривые титрования осадков а,а-дифенил-β-пикрилгидразилом (ДФПГ):  
1 — TiCl<sub>3</sub> + триэтиламин; 2 — TiCl<sub>3</sub> + диметиламилини; 3 — TiCl<sub>3</sub> + триэтиламин + триэтилалюминий

вания смешался влево и наблюдался при исходном молярном соотношении амин:треххлористый титан порядка 1 : 1. Кроме того, в осадках, приготовленных смешением треххлористого титана, триэтиламина и триэтилалюминия в соотношении 1 : 2 : (0,5—3,5), обнаружено значительное количество алюминия (от 3,1 по 5,2%), а также отмечено уменьшение содержания азота до 1,58% (по Кельдalu) и трехвалентного титана до 10,2% (титрование железоаммонийными квасцами)



Следует отметить, что как осадки, приготовленные смешением треххлористого титана и амина, так и осадки, полученные смешением треххлористого титана, амина и триэтилалюминия, не вызывали полимеризацию пропилена. Однако при добавлении свежей порции триэтилалюминия к этим осадкам получаемая каталитическая система легко вызывала стереоспецифическую полимеризацию, приводящую при определенных условиях к резкому увеличению молекулярного веса полимера. По всей вероятности, увеличение молекулярного веса полипропилена при исходном соотношении в реакционной массе амин : хлорид титана, равном 1 : 1 (таблица), не связано с образованием комплекса аналогичного состава и является лишь кажущимся совпадением. В жидкой фазе всегда, независимо от исходного соотношения компонентов, содержится свободный амин, который легко взаимодействует с триэтилалюминием с образованием соответствующих комплексов [3—5]. Это может приводить к уменьшению возможности обрыва цепи на триэтилалюминии [6] и, следовательно, к увеличению молекулярного веса полимеров. При избытке амина более полное связывание свободного триэтилалюминия, находящегося в растворе, является причиной ингибирующего действия аминов. В этом случае при помощи индикатора метилвиолета [7] было показано полное отсутствие в фильтрате свободного триэтилалюминия.

Однако необходимо иметь в виду и возможность промотирующего действия аминов, приводящего к изменению соотношения скоростей элементарных процессов роста и обрыва цепи. В некоторых опытах (особенно при использовании галоидзамещенных аминов) было отмечено резкое увеличение общей скорости полимеризации пропилена. Следует иметь в виду также, что, как это видно из результатов, приведенных в таблице, экранирование части поверхности каталитического комплекса амином (до определенной величины) не снижало общего выхода полимера. Электронная пара донорной молекулы амина способна взаимодействовать с  $\alpha$ -оболочкой треххлористого титана с образованием соответствующих связей [1], что должно отражаться на электронном состоянии адсорбированной металлорганической молекулы, а следовательно, и на энергии активной связи. От величины последней зависит как скорость элементарных реакций роста, так и вероятность реакции обрыва по активной связи.

Среди многочисленных гипотез предполагаемого механизма стереоспецифической полимеризации [8], в основном, преобладают две концепции, согласно которым двойная связь мономера может взаимодействовать в радикальной или полярной форме. Промотирующее действие аминов как оснований по Льюису характерно для анионной полимеризации [9].

### Экспериментальная часть

Полимеризацию пропилена проводили в течение 10 час. в металлических реакторах емкостью 4 л [10] при 60°. Брали 500 мл 4%-ного раствора триэтилалюминия в насыщенном углеводороде (*n*-гептан, бензин), 8,3 г треххлористого титана и после 10 мин. перемешивания загружали соответствующее количество амина, через 15 мин. добавляли 400 г пропилена.

Приготовление осадков происходило в трехгорных реакторах емкостью 0,05—0,5 л, в атмосфере чистого азота. К навеске  $\text{TiCl}_3$  в сухом

гептане по каплям в течение 30 мин. добавляли рассчитанное количество амина. После тщательного трехчасового перемешивания осадок отфильтровывали при температуре приготовления комплекса, четырехкратно промывали петролейным эфиром, сушили в токе азота и взвешивали. Реакция сопровождалась изменением цвета осадка и самопроизвольным измельчением его до размеров в несколько десятков микрон. Анализ осадка проводили на содержание азота [11], хлора [12] и  $Ti^{+3}$  [13].

Титрование осадков  $\alpha,\alpha$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразилом проводили раствором последнего в *n*-гептане (0,1375 г/л).

### Выводы

1. Проведена стереоспецифическая полимеризация пропилена в присутствии нуклеофильных добавок (аминов). Показано, что в зависимости от соотношения амин : треххлористый титан изменяется величина молекулярного веса полимера.

2. Исследован состав осадков, получаемых при смешении амина и треххлористого титана и амина, треххлористого титана и триэтилалюминия. Изучена их каталитическая активность при полимеризации.

Поступила в редакцию  
12 VIII 1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Antler, A. W. Laubengauer, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5250, 1955.
2. F. Bonitz, Chem. Ber., 88, 742, 1955.
3. K. Ziegler, H. Lehmkuhl, Z. anorg. und allgem. Chem., 283, 414, 1956.
4. А. И. Граевский, З. С. Смолян, Ш. С. Щегольев, Докл. АН СССР, 119, 101, 1958.
5. E. J. Badin, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6549, 1958.
6. G. Natta, S. Pasquon, E. Giacketti, G. Pajaro, Chem. Ind., 40, 267, 1958.
7. Г. А. Разувайев, А. И. Граевский. Докл. АН СССР, 128, 309, 1959.
8. М. И. Мозесицкий, Успехи химии, 28, 465, 1959.
9. N. S. Woodeng, W. S. E. Higginson, J. Chem. Soc., 1952, 760.
10. В. С. Этлис, К. С. Минскер, А. И. Кириллов, М. М. Кучеренко, Ж. прикл. химии, 32, 418, 1959.
11. С. Вейбелль, Идентификация органических соединений, Изд. ин. лит., 1957, стр. 29.
12. А. П. Кречков, А. А. Ярославцев, Курс аналитической химии, ч. II, Госхимиздат, 1954, стр. 332.
13. Р. П. Ластовский, Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1949, стр. 219.

### THE EFFECT OF AMINES ON THE STEREOSPECIFIC POLYMERIZATION OF PROPYLENE

G. A. Razuvayev, K. S. Minsker, G. T. Fedoseeva, L. A. Savel'ev

S u m m a r y

The effect of a number of amines on the stereospecific polymerization of propylene has been investigated. At a definite ratio of  $TiCl_3$  to amine the latter sharply raises the overall molecular weight of polypropylene. Excess of amines inhibits the process. The composition of the deposits formed as a result of interaction between amines and  $TiCl_3$  has been determined. When the amine to titanium trichloride ratio is two or more the composition of the deposit approaches  $TiCl_3$ : amine—1:1. With less amine content a precipitate is formed with a  $TiCl_3$  : amine ratio greater than 1. The precipitates obtained are inactive without the addition of trialkylaluminum.