

РЕГУЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИЭТИЛЕНА
НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ ПОСРЕДСТВОМ АГЕНТОВ
ОБРЫВА ЦЕПИ

А. Г. Позамантир

Процесс полимеризации этилена с использованием комплексных катализаторов на основе алюминийалкилов и четыреххлористого титана приобрел за последние годы широкое промышленное применение. В связи с этим особое значение приобретает изучение способов регулирования процесса полимеризации с целью получения полимеров определенного молекулярного веса. В настоящее время достаточно хорошо изучена зависимость молекулярного веса полиэтилена от молярного соотношения компонентов катализатора. Так, например, с увеличением отношения триэтилалюминия к четыреххлористому титану молекулярный вес полимера возрастает [1, 2]. Что касается применения агентов обрыва и переноса цепи с целью регулирования процесса полимеризации, то, несмотря на значительный интерес, этот вопрос разработан совершенно недостаточно. В литературе имеются лишь отрывочные сведения о влиянии некоторых агентов на процесс полимеризации этилена и α -олефинов.

Натта [3] показал, что молекулярный вес полипропилена снижается при проведении полимеризации в присутствии водорода, что объясняется реакцией обрыва растущей цепи протоном с одновременным присоединением к каталитическому комплексу гидрид-иона. Натта нашел также [4], что хлористый водород и бромистый этил снижают молекулярный вес и выход полипропилена при полимеризации пропилена в присутствии треххлористого титана и триэтилалюминия. Бон и Симко^{кс} нашли [5], что добавки полярных веществ, таких как бромистый этил, ацетон и др., снижают скорость полимеризации этилена в присутствии растворимого катализатора на основе триэтилалюминия и *втор*-бутилтитаната. Однако влияние полярных агентов на молекулярный вес полиэтилена авторами не изучалось.

В настоящей статье приводятся результаты проведенного нами изучения влияния некоторых галоидсодержащих соединений на процесс полимеризации этилена в присутствии триэтилалюминия и четыреххлористого титана.

Экспериментальная часть

Триэтилалюминий получали по известной методике [6] и анализировали перед употреблением. Содержание этильных групп составляло 73,5—74 %, что отвечает наличию 5—6 % моноэтоксиэтилалюминия. Четыреххлористый титан применяли в виде чистого реактивного препарата.

В качестве агентов обрыва цепи изучали хлористый *трет*-амил, хлористый *трет*-бутил, бромистый бутил, хлористый изопропил, хлористый этил, хлористый бензил, четыреххлористый углерод, четыреххлористый кремний и четыреххлористое олово. Третичные хлориды получали из соответствующих спиртов при действии хлористого водорода [7]; осталь-

ные галоидсодержащие соединения применяли в виде продажных реактивных препаратов, дополнительно очищенных перегонкой.

В качестве растворителя при полимеризации применяли бензин с т. кип. 75–95°, высущенный над активированной окисью алюминия.

Этилен, полученный дегидратацией этилового спирта, осушали активированной окисью алюминия до остаточной влажности, соответствующей точке росы –60°.

Полимеризацию этилена проводили в колбе емкостью 1 л, снабженной герметичной мешалкой, обратным холодильником и термометром. В колбу помещали 500 мл бензина и продували этиленом через сифон, доходящий до дна колбы. Затем в условиях, исключающих попадание воздуха, вводили в колбу агент обрыва и компоненты катализатора в виде растворов в бензине. Количество триэтилалюминия во всех опытах было одинаковым и составляло $2,2 \cdot 10^{-3}$ моля. Молярное отношение триэтилалюминий : четыреххлористый титан во всех опытах равнялось 1 : 1. Количество агента обрыва, выраженное отношением A : Al (C₂H₅)₃ (где A — агент обрыва), меняли в зависимости от его эффективности.

Сразу же после введения компонентов катализатора начиналось интенсивное поглощение этилена, которое замеряли по показаниям двух газовых часов, установленных на линии подачи и выхода этилена из колбы. Подачу этилена поддерживали постоянной и контролировали по реометру. Полимеризацию проводили до полного прекращения поглощения этилена, за исключением отдельных случаев, когда полимеризация не прекращалась за 6 час. и более. По окончании полимеризации полимер промывали спиртом и высушивали при 80–100° до постоянного веса.

В каждом опыте определяли выход полимера, его характеристическую вязкость и температуру плавления. Определение характеристической вязкости проводили при 135° в декалине с добавкой дифенил-*n*-фенилендиамина в качестве стабилизатора. Температуру плавления определяли в капилляре.

Результаты и их обсуждение

Результаты опытов, приведенные в табл. 1, показали, что различные галоидные алкилы оказывают неодинаковое влияние на процесс полимеризации этилена. В то время как первичные галоидные алкилы даже в значительных количествах практически не влияют ни на выход, ни на молекулярный вес полимера, вторичные галоидные алкилы при отношении $m = RX : Al(C_2H_5)_3 = 1$ заметно снижают характеристическую вязкость, а при больших количествах — и выход полимера. Еще более эффективными являются третичные галоидные алкилы, а также хлористый бензил, которые резко снижают характеристическую вязкость полиэтилена уже при $m = 0,5$.

С увеличением количества введенного в систему третичного галоидного алкила или хлористого бензила выход полимера падает и при $m = 2-2,5$ образуются лишь следы полимера.

Снижение характеристической вязкости полимера при введении галоидных алкилов, сопровождающееся уменьшением скорости полимеризации и выходов полимера, указывает на наличие реакции обрыва, приводящей к ограничению роста макромолекул. Эта реакция, по-видимому, состоит во взаимодействии галоидного алкила с алюминийорганическим компонентом каталитического комплекса, как наиболее реакционноспособным компонентом в системе. С целью проверки возможности протекания такой реакции нами было проведено изучение взаимодействия триэтилалюминия, диэтилалюминийхлорида и моноэтилалюминийдихлорида с галоидными алкилами. Было установлено, что между ними происходит взаимодействие, приводящее к отщеплению этильных групп от молекулы алюминийорганического соединения и замене их атомом галоида из га-

лоидного алкила. В процессе реакции триэтилалюминий превращается в диэтилалюминийхлорид, затем в моноэтилалюминийдихлорид и при наличии избытка галоидного алкила — в хлористый алюминий. Реакция сопровождается образованием газообразных углеводородов, отвечающих

Таблица 1

Влияние галоидных алкилов на полимеризацию этилена

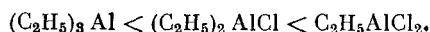
RX	$m = RX : Al(C_2H_5)_3$	Выход полимера, г	Свойства полимера		RX	$m = RX : Al(C_2H_5)_3$	Выход полимера, г	Свойства полимера	
			[η]	T. пл., °C				[η]	T. пл., °C
—	—	85,2	4,0	132—134	<i>iso</i> -C ₈ H ₇ Cl	2,0	53,0	0,9	120—122
—	—	110,1	6,4	133—135	<i>met</i> -C ₄ H ₉ Cl	0,5	45,8	2,1	127—129
C ₂ H ₅ Cl	0,5	80,1	3,8	129—131	То же	1,0	65,5	1,8	125—127
То же	1,0	82,2	3,4	129—131		0,5	57,0	1,9	125—127
»	4,0	82,5	5,1	130—131	<i>met</i> C ₅ H ₁₁ Cl	2,5	3,0	1,3	122—124
<i>n</i> -C ₄ H ₉ Br	4,0	65,5	4,2	130—132	То же	1,25	26,0	1,6	122—124
То же	6,0	48,1	4,4	130—132		0,5	62,0	1,6	123—124
<i>iso</i> -C ₈ H ₇ Cl	0,5	78,5	3,3	129—131	То же	1,25	69,5	1,3	122—123
То же	1,0	75,0	1,8	125—127		2,5	6,5	1,1	120—122

по составу продуктам диспропорционирования и сочетания этильных групп и алкильных групп соответствующего галоидного алкила.

Реакционная способность галоидных алкилов в этой реакции возрастает в следующем порядке:



Активность алюминийорганических соединений возрастает в ряду:



Сопоставление экспериментальных данных показывает, что эффективность действия галоидных алкилов в качестве агентов обрыва при полимеризации этилена меняется в той же последовательности, что и их реак-

Таблица 2

Влияние тетрахлорпроизводных на полимеризацию этилена

Тетрахлор-производное	$m = RX : Al : (C_2H_5)_3$	Выход полимера, г	Свойства полимера		Тетрахлор-производное	$m = RX : Al : (C_2H_5)_3$	Выход полимера, г	Свойства полимера	
			[η]	T. пл., °C				[η]	T. пл., °C
SnCl ₄	0,5	90,2	1,3	122—124	SiCl ₄	2,5	85,2	3,9	131—133
То же	0,75	32,4	1,1	122—123	CCl ₄	1,25	56,1	1,4	124—125
»	1,25	12,1	0,9	117—118	То же	2,5	44,2	1,1	122—124
SiCl ₁	1,25	76,1	4,8	130—132					

ционная способность по отношению к алюминийорганическим соединениям. Последнее обстоятельство позволяет предположить, что реакция обрыва заключается в вытеснении растущей макромолекулярной цепи, связанной с атомом алюминия, за счет галоида из галоидного алкила.

В случае справедливости данного предположения эффект снижения молекулярного веса полиэтилена должен иметь место и при действии

других галоидсодержащих соединений, имеющих подвижный атом галоида. Нами было изучено влияние на полимеризацию этилена тетрахлорпроизводных олова, кремния и углерода. Из литературных данных [8] известно, что четыреххлористое олово взаимодействует с триэтилалюминием, обменивая атом хлора на этильную группу. Относительно четыреххлористого кремния имеется лишь краткое указание о возможности протекания такой реакции [9].

Данные о взаимодействии триэтилалюминия с четыреххлористым углеродом в литературе отсутствуют.

Результаты опытов по изучению влияния тетрахлорпроизводных на полимеризацию этилена приведены в табл. 2.

Наиболее эффективным агентом обрыва цепи является четыреххлористое олово, которое при $m = 0,5$ резко снижает характеристическую вязкость полиэтилена. Действие четыреххлористого углерода выражено значительно слабее и для достижения одинакового эффекта необходимо применять большие количества агента ($m = 1,25$). Четыреххлористый кремний даже при $m = 2,5$ не оказывал ни малейшего влияния ни на характеристическую вязкость, ни на выход полимера.

Инертность четыреххлористого кремния в процессе полимеризации этилена побудила нас проверить его реакционную способность по отношению к триэтилалюминию и этилалюминийхлоридам и сопоставить ее с таковой для четыреххлористого олова и четыреххлористого углерода. Было установлено, что четыреххлористый кремний практически не вступает во взаимодействие при нагревании до 100° в течение 2 час. с эквимолярными количествами как триэтилалюминия, так и этилалюминийхлоридов. Четыреххлористый углерод в тех же условиях прореагировал с триэтилалюминием и с диэтилалюминийхлоридом на 50—55%. Четыреххлористое олово энергично взаимодействует с триэтилалюминием уже при комнатной температуре, причем за 30 мин. прореагировало 75% триэтилалюминия.

Реакция с диэтилалюминийхлоридом в тех же условиях прошла более чем на 90%.

Таким образом повышенной реакционной способности четыреххлористого олова соответствует наибольшая эффективность его в качестве агента обрыва, в то время как неактивный в реакции с алюминийорганическими соединениями четыреххлористый кремний совершенно инертен в процессе полимеризации этилена.

Приведенные данные подтверждают предположение о том, что реакция обрыва цепи галоидсодержащими соединениями при полимеризации этилена заключается во взаимодействии агентов обрыва с алюминийорганическим компонентом каталитического комплекса.

Выводы

1. Изучено влияние некоторых галоидсодержащих соединений на процесс полимеризации этилена в присутствии катализитической системы триэтилалюминий — четыреххлористый титан.

2. Показано, что вторичные и третичные хлористые алкилы, хлористый бензил, четыреххлористый углерод и четыреххлористое олово действуют как агенты обрыва цепи, снижая характеристическую вязкость и выход полимера.

3. Установлено, что эффективность галоидсодержащих соединений в качестве агентов обрыва цепи меняется в той же последовательности, что и их реакционная способность по отношению к алюминийорганическим соединениям.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ziegler, Angew. Chem., 67, 541, 1955.
2. Полиэтилен низкого давления. Под ред. Н. М. Егорова, Госхимиздат, 1958.
3. G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, F. Bernardini, Chim. e. Industr., 41, 519, 1959.
4. G. Natta, J. Polymer Sci., 34, 531, 1959.
5. C. E. H. Bawn, R. Symcox, J. Polymer Sci., 34, 439, 1959.
6. K. Ziegler, Lieb. Ann. Chem., 589, 113, 1954.
7. Синтезы органических препаратов, вып. 1, Изд. ин. лит., 1949, стр. 480.
8. Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1942.
9. R. Köster, Angew. Chem., 68, 383, 1956.

**CONTROL OF THE MOLECULAR WEIGHT OF LOW PRESSURE
POLYETHYLENE BY MEANS OF CHAIN TERMINATING AGENTS**

A. G. Pozamantir

S u m m a r y

The influence of some halogen compounds on the polymerization of ethylene catalyzed by the system triethylaluminum — titanium tetrachloride has been investigated.

Secondary and particularly tertiary alkyl chlorides, benzyl chloride as well as tin tetrachloride and carbon tetrachloride have been found to be chain terminating agents, lowering the molecular weight and yield of polyethylene. It has also been shown that the efficiency of halogen compounds as chain terminating agents is the higher, the greater their reactivity towards the organoaluminum component of the catalytic system.