

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА КОМБИНИРОВАННЫМ
КАТАЛИЗАТОРОМ α - $TiCl_3$ — AlR_3 В ПРИСУТСТВИИ
РАЗЛИЧНЫХ МОНОМЕРОВ**

I. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МОНОМЕРОВ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ЭТИЛЕНА

Л. М. Лановская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев

Большинство исследований полимеризации в присутствии комбинированных катализаторов α - $TiCl_3$ — AlR_3 посвящено изучению полимеризации этилена и пропилена. Несмотря на большое число опубликованных работ, механизм этих реакций до сих пор не выяснен. На основании изучения закономерностей этих реакций Натта и сотрудники [1] пришли к заключению, что механизм этих процессов близок к полимеризации анионного типа. Однако, из исследования этих реакций следовало, что в присутствии комбинированных катализаторов, как и в присутствии литийалкилов в углеводородной среде, полимеризация не является типично анионным процессом и протекает по более сложному механизму. Специфичные особенности полимеризации в присутствии литийорганических соединений (например, получение полизопрена с преимущественным содержанием 1,4-чис-структур) были объяснены участием литиевой компоненты катализатора, наряду с карбанионной, в актах роста цепи [2].

Можно думать, что в присутствии комбинированных катализаторов молекула мономера также взаимодействует с двумя компонентами комплексного катализатора, что приводит к избирательной адсорбции и ориентации мономеров, обусловливающей стереоспецифичную полимеризацию. Представление о возможности избирательной адсорбции ряда мономеров комбинированным катализатором, обусловливающей стереоспецический катализ, было высказано одним из нас (А. Р. Гантмахер) на международном симпозиуме в Праге в 1957 г. при обсуждении доклада А. А. Короткова.

Следует отметить, что стереоспецифичность катализа привела ряд авторов также к заключению о протекании реакции роста цепи путем взаимодействия мономера с двумя компонентами комбинированного катализатора [3—6]. Однако, если присоединение мономера к карбанионной компоненте катализатора, связанной с Al , было показано в работах Натта и сотрудников [7], участие второй, по-видимому, титановой компоненты катализатора в актах роста цепи не подвергалось экспериментальной проверке.

Рассмотрение особенностей строения титановой компоненты катализатора и сравнение ее с литиевой в соединении LiR , а также рассмотрение строения комплексного катализатора, привело нас к заключению, что процесс полимеризации в присутствии комбинированных катализаторов, кроме отмеченной выше аналогии с полимеризацией в присутствии литийорганических соединений, должен также существенно от нее отличаться. Для выяснения механизма взаимодействия различных ненасыщенных соединений с комбинированным катализатором исследовалось влияние разных мономеров на кинетику полимеризации этилена в условиях, когда раздельная полимеризация добавляемых ненасыщенных соединений протекала с ничтожной скоростью.

Методика эксперимента

Очистка веществ. Очистку газов от кислорода и влаги проводили путем пропускания их через колонки с насадкой, заполненные соответствующими растворами. Последовательность расположения колонок была следующей.

Азот: концентрированный раствор аммиака, 3 колонки с медными стружками, покрытыми раствором смеси насыщенного раствора хлористого аммония и 25%-ного раствора аммиака, 2 колонки с 20%-ной серной кислотой, серная кислота уд. веса 1,84, стеклянная вата и двухступенчатая змеевиковая ловушка, погруженная в жидкий воздух или азот.

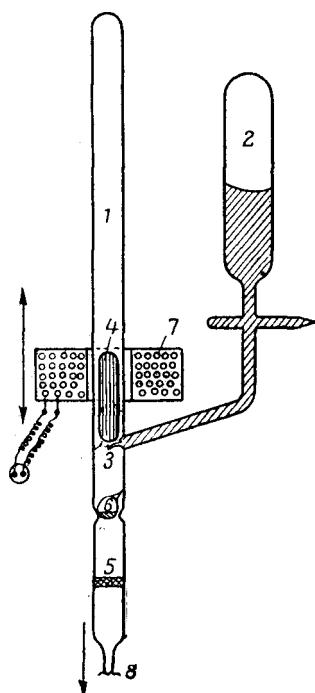


Рис. 1. Приспособление для введения растворителя, AlR_3 и добавляемых мономеров в реактор (объяснение см. в тексте)

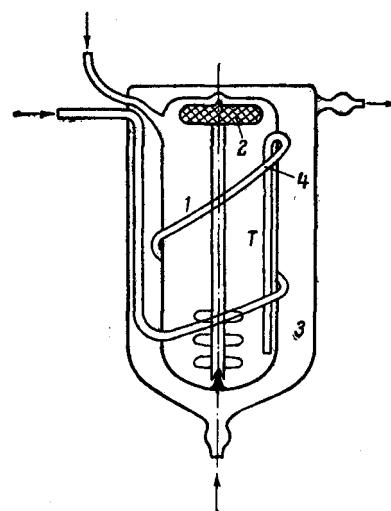


Рис. 2. Реакционный сосуд (объяснение см. в тексте)

Этилен: ловушка, охлаждаемая смесью твердой углекислоты с ацетоном, 40%-ный раствор щелочи, хлористый кальций, серная кислота уд. веса 1,84, хлористый кальций, гидравлический затвор с водой, концентрированный раствор аммиака и т. д., как описано выше для азота; при очистке этилена последнюю змеевиковую ловушку охлаждают не жидким воздухом, а смесью твердой углекислоты с ацетоном. Перед полимеризацией этилен пропускали через колонку, заполненную натриевой проволокой, и собирали в ресивер, откуда его подавали в реактор.

Октан. В качестве растворителя применяли октан. После предварительной перегонки октан очищали серной кислотой, нитрующей смесью, отмывали раствором щелочи, водой, встряхивали со ртутью, высушивали хлористым кальцием, перегоняли и повторно перегоняли над металлическим натрием. Очищенный растворитель хранили над натриевой проволокой и перед опытом освобождали от растворенных в нем газов в специальных ампулах 2 (см. рис. 1).

α-Метилстирол двукратно длительно взбалтывали с твердой щелочью, отмывали водой, сушили прокаленным CaCl_2 и проволокой из металлического натрия и перегоняли в вакууме в ампулы. Из ампулы α-метилстирол перегоняли в вакууме на холода в тонкостенный шарик.

Стирол после предварительной перегонки в вакууме, очистки раствором щелочи, сушки хлористым кальцием и металлическим натрием перегоняли в вакууме в ампулы. Из ампулы стирол перегоняли в вакууме на холода в тонкостенный шарик.

Изопрен. Перегнанный изопрен двукратно обрабатывали 10%-ным раствором едкого натра, промывали водой, сушили хлористым кальцием и проволокой металлического натрия и перегоняли в вакууме в ампулы. Затем изопрен обрабатывали 10—15 мин. порошком этиллития и перегоняли в вакууме на холода в тонкостенный шарик.

Бутадиен переводили в тетрабромид, который очищали перекристаллизацией из спирта. Разложение тетрабромида проводили цинком в спиртовой среде. Полученный бутадиен пропускали через хлоркальциевые колонки; отбирали среднюю фракцию. Сжиженный бутадиен обрабатывали последовательно металлическим натрием и порошком этиллития, а затем перегоняли на холода последовательно в мерник и в ампулу 2 с растворителем — октаном (рис. 1).

Изобутилен переводили в изобутилсерную кислоту, полученный раствор освобождали от непрореагировавших углеводородов, изобутилсерную кислоту разбавляли водой и перегоняли смесь триметилкарбинола с водой. Отбирали фракцию, с т. кип. 78—81°. Дегидратацию триметилкарбинола проводили 20%-ной серной кислотой; получающийся изобутилен пропускали последовательно через ловушку при -3 — -5 ° и через колонку с прокаленным хлористым кальцием. Далее изобутилен двукратно перегоняли на колонке Подбильяка, пропускали через колонки с натриевой проволокой и направляли в ресивер. В реакционный сосуд изобутилен дозировали в виде раствора в октане (рис. 1).

$\alpha\text{-TiCl}_3$ несколько часов откачивали при 10^{-4} мм, двукратно промывали в вакууме тщательно очищенным толуолом и длительно высушивали в вакууме в приборе, снабженном ампулками-трубочками со шлифами. Затем TiCl_3 в атмосфере азота рассыпали по ампулкам, которые отпаивали. Дозировку TiCl_3 проводили весовым способом.

Триизобутилалюминий дозировали в виде раствора в октане весовым методом в тонкостенных шариках, заполненных в вакууме.

Методика исследования кинетики полимеризации. Реакционный сосуд (рис. 2) состоял из реактора 1, снабженного мешалкой с вибрационным в стекло постоянным магнитом 2 и рубашки 3 для терmostатирования, в которой помещался окружающий сосуд змеевик 4 для подачи этилена в реактор. Вращение мешалки осуществляли при помощи помещенного над реакционным сосудом вращающегося постоянного магнита. Для введения в реакционный сосуд растворителя и AlR_3 к реактору припаивали приспособление, изображенное на рис. 1. Эта часть аппарата состояла из трубы 1, в которую впаяна ампула с освобожденным от газов растворителем 2, оканчивающаяся внутри трубы тонким кончиком 3, разбивалки с впаянным в стекло железным бойком 4 и стеклянного фильтра 5 для задержания осколков стекла. В трубку над фильтром помещали шарик 6 с раствором AlR_3 .

TiCl_3 в сильном противотоке азота вводили в реакционный сосуд через боковую трубку, которую затем запаивали. Реакционный сосуд откачивали до остаточного давления 10^{-4} мм рт. ст. При помощи соленоида 7 (рис. 1) поднимали разбивалку 4 вверх и удаляли соленоид. При падении разбивалки одновременно отламывали кончик трубы 3 и разбивали шарик 6. Растворитель, вытекающий из ампулы, полностью смывал содержимое шарика в реакционный сосуд. После полного стекания растворителя приспособление для введения компонентов в реактор отпаивали в месте 8.

Методика введения добавок мономеров в реакционный сосуд аналогична методу введения AlR_3 ; добавки мономера вводили в тонкостенных шариках, разбиваемых бойком в нужный момент.

Исследование проводили при постоянном давлении этилена.

В основу конструкции измерительной системы была положена методика, разработанная Гельбштейном и Темкиным [8]. Система состояла из газовых бюреток, измерительного и контактного манометров, присоединенных к реакционному сосуду, а также электролизеров, сообщающихся с газовыми бюретками через ртутные затворы. Этилен поступал в реактор из газовых бюреток, которые термостатировались. При уменьшении давления этилена в реакторе, при помощи контактного манометра через реле включался ток, питающий электролизеры, и образующийся газ вытеснял ртуть в бюретку, благодаря чему давление в системе выравнивалось. Перед поступлением в реактор этилен проходил через фильтр, заполненный золотой фольгой. Скорость полимеризации определяли по расходу этилена, измеряемого в бюретке. Методика эксперимента была разработана Гриценко и Лановской.

Результаты исследования

Исследование влияния присутствия мономеров различного строения на кинетику полимеризации этилена проводили в октане в присутствии нерастворимого в нем комбинированного катализатора $TiCl_3$ — (изо- $C_4H_9)_3Al$. Компоненты катализатора смешивали при 25° . После смешения компонентов катализатор во всех опытах выдерживали при этой температуре в течение 30 мин. при непрерывно работающей мешалке.

В раствор вводили следующие мономеры: стирол, α -метилстирол, изопрен, бутадиен и изобутилен. Исследование проводили при 25° и постоянном давлении этилена, равном 200 мм рт. ст. В опытах с бутадиеном и изобутиленом парциальное давление этилена также было равно 200 мм рт. ст. При 25° полимеризация перечисленных мономеров в присутствии α -модификации $TiCl_3$ протекает с ничтожной скоростью.

Рис. 3. Полимеризация этилена в присутствии различных мономеров. Добавляемые мономеры вводили до проведения полимеризации этилена

I серия опытов (см. табл. 1, опыты 1, 2, 3; цифры на кривых отвечают номерам опытов)

ных мономеров в присутствии α -модификации $TiCl_3$ протекает с ничтожной скоростью.

В первой серии опытов добавляемый мономер (табл. 1, опыты 1, 2, 3, 4; рис. 3) вводили до подачи этилена в систему, во второй серии — вначале полимеризовали этилен и через 2 часа вводили добавляемые мономеры (табл. 1, 2, рис. 4, 5, 6). После введения добавки полимеризация продолжалась 5 час. Таким образом, во второй серии опытов сравнение скоростей полимеризации этилена до и после введения добавки проводили в течение одного и того же опыта.

Результаты, приведенные в табл. 1, были получены при применении комплексного катализатора, приготовленного с треххлористым титаном, который был получен путем восстановления четыреххлористого титана металлической сурьмой. Для исключения возможного влияния примесей соединений сурьмы в этом катализаторе на наблюдаемый эффект был применен треххлористый титан, полученный восстановлением четыреххлористого титана металлическим титаном. Данные, полученные с этим катализатором, представлены в табл. 2 и на рис. 6.

Сопоставление результатов, полученных с этими двумя различными образцами α - $TiCl_3$ и приведенных в табл. 1 и 2, близки. Из этих же таблиц видно, что порядок введения мономера практически не влияет на изменение скорости полимеризации этилена.

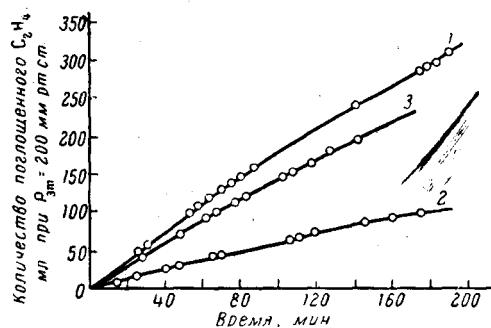


Таблица 1

Влияние мономеров различного строения на скорость полимеризации этилена в присутствии α - $TiCl_3$, полученного восстановлением $TiCl_4$ сурьмой
(Объем растворителя 40 мл, $P_{\text{эт}} = 200 \text{ мм}$; концентрация этилена в растворе $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$. Опыты 2, 3, 4 — I серия; опыты 6, 7, 8, 9, 10,
11 — II серия)

| Опыты | Концентрация компонентов катализатора | | Молярное соотношение $(изо-C_4H_9)_2Al : TiCl_3$ | Добавка | | Скорость полимеризации, мл/час | | w_0/w_d | Характеристическая вязкость |
|-------|--|-----------------------------|---|-----------------------|----------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------|-----------------------------|
| | $(изо-C_4H_9)_2Al$, моль/л растворителя | $TiCl_3$, г/л растворителя | | Название вещества | Количество, моль/л | до введения добавки, w_0 | после введения добавки, w_d | | |
| 1 | $8,24 \cdot 10^{-3}$ | 1,53 | 0,83 | — | — | 97,0 | — | — | 7,4 |
| 2 | $7,5 \cdot 10^{-3}$ | 1,40 | 0,82 | Стирол | $1,95 \cdot 10^{-1}$ | — | 35,4 | 2,7 | — |
| 3 | $8,6 \cdot 10^{-3}$ | 1,57 | 0,84 | α -Метилстирол | $1,72 \cdot 10^{-1}$ | — | 80,1 | 1,2 | — |
| 4 | $1,1 \cdot 10^{-2}$ | 2,14 | 0,79 | Изопрен | $2,0 \cdot 10^{-1}$ | — | 10,8 | 9,0 | 10,0 |
| 5 | $9,95 \cdot 10^{-3}$ | 1,75 | 0,85 | — | — | 150,0 | — | — | 7,5 |
| 6 | $9,27 \cdot 10^{-3}$ | 1,85 | 0,77 | Стирол | $3,28 \cdot 10^{-1}$ | 126 | 49,5 | 2,5 | 6,8 |
| 7 | $1,18 \cdot 10^{-2}$ | 2,03 | 0,9 | То же | $3,52 \cdot 10^{-2}$ | 85,2 | 66,9 | 1,3 | 8,4 |
| 8 | $1,08 \cdot 10^{-2}$ | 1,91 | 0,87 | » | $1,09 \cdot 10^{-2}$ | 77,4 | 67,5 | 1,15 | 7,6 |
| 9 | $7,2 \cdot 10^{-3}$ | 1,41 | 0,8 | α -Метилстирол | $3,46 \cdot 10^{-2}$ | 143,0 | 135,0 | 1,06 | 8,8 |
| 10 | $7,7 \cdot 10^{-3}$ | 1,62 | 0,74 | Изопрен | $1,75 \cdot 10^{-1}$ | 162,0 | 17,7 | 9,2 | 8,1 |
| 11 | $2,48 \cdot 10^{-2}$ | 1,88 | 2,04 | То же | $1,75 \cdot 10^{-1}$ | 160,2 | 15,0 | 10,7 | — |

Таблица 2

Влияние мономеров различного строения на скорость полимеризации этилена в присутствии α - $TiCl_3$, полученного восстановлением α - $TiCl_4$ титаном
(Объем растворителя 40 мл, $P_{\text{эт}} = 200 \text{ мм}$; концентрация этилена в растворе $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$; II серия опытов)

| Опыты | Концентрация компонентов катализатора | | Молярное соотношение $(изо-C_4H_9)_2Al : TiCl_4$ | Добавка | | Скорость полимеризации, мл/час | | w_0/w_d | Характеристическая вязкость |
|-------|--|-----------------------------|---|-----------------------|----------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------|-----------------------------|
| | $(изо-C_4H_9)_2Al$, моль/л растворителя | $TiCl_3$, г/л растворителя | | Название вещества | Количество, моль/л | до введения добавки, w_0 | после введения добавки, w_d | | |
| 13 | $8,65 \cdot 10^{-3}$ | 1,76 | 0,77 | Стирол | $1,75 \cdot 10^{-1}$ | 84,0 | 42,0 | 2,0 | 5,8 |
| 14 | $9,75 \cdot 10^{-3}$ | 1,84 | 0,79 | α -Метилстирол | $1,74 \cdot 10^{-1}$ | 85,5 | 81,0 | 1,05 | 5,8 |
| 15 | $1,01 \cdot 10^{-2}$ | 1,95 | 0,8 | Изопрен | $1,75 \cdot 10^{-1}$ | 90,0 | 11,4 | 7,9 | 7,0 |
| 16 | $1,19 \cdot 10^{-2}$ | 2,30 | 0,8 | Бутадиен | $2,14 \cdot 10^{-1}$ | 69,0 | 7,5 | 9,2 | — |
| 17 | $7,7 \cdot 10^{-3}$ | 1,63 | 0,72 | То же | $3,8 \cdot 10^{-2}$ | 40,2 | 9,3 | 4,3 | — |
| 18 | $1,16 \cdot 10^{-2}$ | 2,16 | 0,83 | Изобутилен | $2 \cdot 10^{-1}$ | 101 | 58,5 | 1,7 | — |

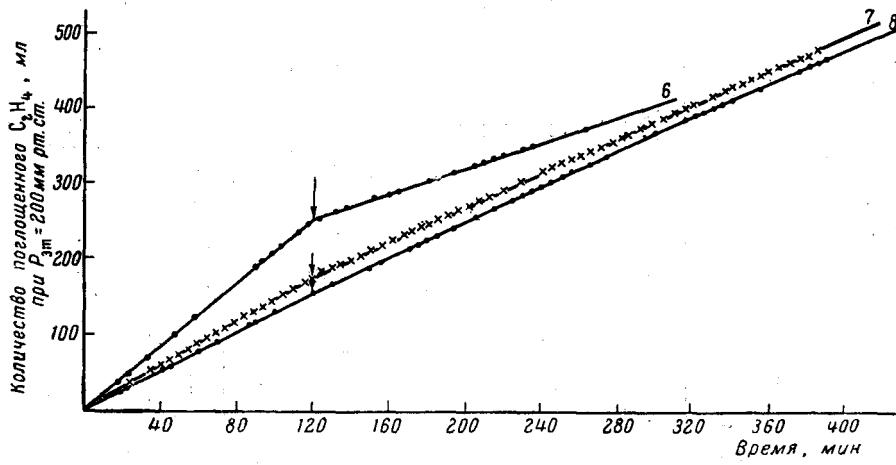


Рис. 4. Влияние различных количеств добавляемого стирола на скорость полимеризации этилена. Стрелкой показан момент введения добавки
II серия опытов (табл. 1, опыты 6, 7, 8; цифры на кривых отвечают номерам опытов)

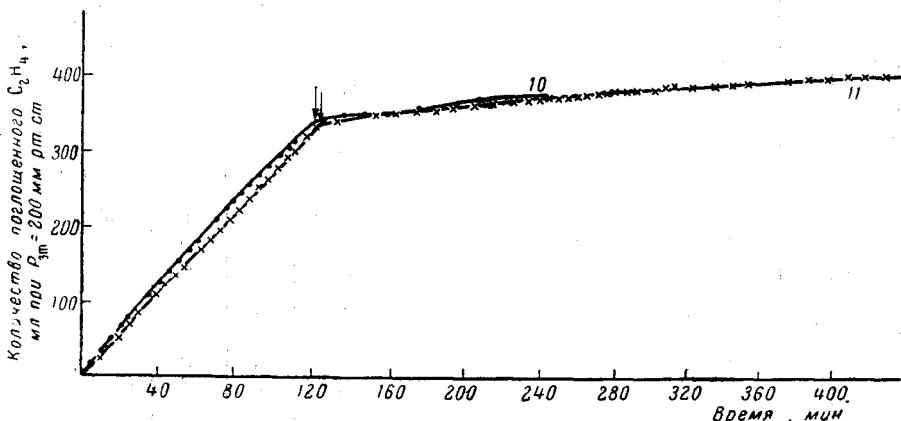


Рис. 5. Влияние концентрации AlR_3 на эффект снижения скорости полимеризации этилена изопреном. Стрелкой показан момент введения изопрена.

Табл. 1, опыты 10, 11; цифры на кривых отвечают номерам опытов

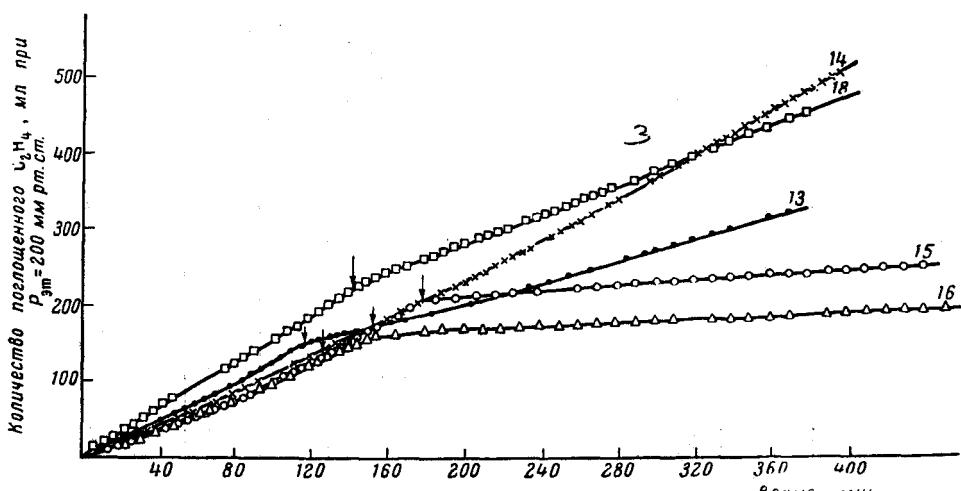


Рис. 6. Влияние добавок α -метилстирола (14), изобутилена (18), стирола (13), изопрена (15) и бутадиена (16) на скорость полимеризации этилена. Стрелкой показан момент введения добавляемых мономеров;
Цифры на кривых отвечают номерам опытов

Из рассмотрения данных, приведенных в табл. 1 и 2, следует, что добавки изопрена и бутадиена вызывают наиболее резкое снижение скорости полимеризации этилена. При молярном соотношении этилена и добавляемого мономера, равном 1:3 и 1:4, изопрен и бутадиен снижают скорость полимеризации этилена ~ в 7—9 раз по сравнению с первоначальной. Трехкратное увеличение концентрации триизобутилалюминия не оказывает влияния на эффект снижения скорости полимеризации этилена (табл. 1, опыты 10 и 11, рис. 5). При том же молярном соотношении стирол снижает скорость полимеризации этилена в 2 раза, а добавление α -метилстирола в этих условиях влияет очень незначительно (табл. 2, опыты 13, 14). Было показано, что понижение концентраций добавляемых мономеров [стирола (табл. 1, опыты 6, 7, 8, рис. 4) и бутадиена (табл. 2, опыты 16, 17)] обусловливало меньшее снижение скорости полимеризации этилена.

Из табл. 1 видно (особенно из опыта 4, где изопрен вводили в начале опыта), что снижение скорости полимеризации этилена, обусловленное добавками, не сопровождалось изменением молекулярного веса полиэтилена, полученного в этих условиях.

Выводы

1. Исследована полимеризация этилена с катализатором α -TiCl₃—AlR₃ в присутствии добавок α -метилстирола, изобутилена, стирола, изопрена и бутадиена.

2. Показано, что добавки этих мономеров снижают скорость полимеризации этилена, не влияя на молекулярный вес образующегося полиэтилена.

3. По способности к снижению скорости полимеризации этилена исследованные мономеры располагаются в следующий ряд:

бутадиен, изопрен > стирол > изобутилен > α -метилстирол

4. Наиболее резкое снижение скорости полимеризации этилена наблюдается в присутствии диеновых углеводородов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
11 IV 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, J. Pasquon, E. Giachetti, Makromolek. Chem., **24**, 258, 1957.
2. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **1**, 1258, 1959.
3. F. Patat, H. Senn, Angew. Chem., **70**, 496, 1958.
4. H. Uelzmann, J. Polymer Sci., **32**, 457, 1958.
5. G. Natta, J. Pasquon, Advances in Catalysis, v. 11; Acad. Press, Inc., N. Y.—London, 1959, стр. 68.
6. N. Gaylord, H. Mark, Linear and Stereoregular Polymers, N. Y.—London, 1959, стр. 178.
7. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, E. Mantica, M. Peraldo, J. Polymer Sci., **26**, 120, 1957.
8. А. И. Гельбштейн, М. И. Темкин, Ж. физ. химии, **31**, 2697, 1957.

POLYMERIZATION OF ETHYLENE BY THE COMPLEX α -TiCl₃—AlR₃ CATALYST IN THE PRESENCE OF VARIOUS MONOMERS. I. EFFECT OF THE MONOMERS ON THE POLYMERIZATION OF ETHYLENE

L. M. Lanovskaya, A. R. Gantmakher, S. S. Medvedev

S u m m a r y

The polymerization of ethylene in the presence of the catalyst TiCl₃-(*iso*-C₄H₉)₃Al and the additions α -methylstyrene, isobutylene, styrene and butadiene in octane solution at 25° has been investigated. The monomer additions lowered the polymerization rate without affecting the molecular weight of the resultant polyethylene. In conformity with their rate diminishing capacity the monomers formed the following series: isoprene, butadiene>styrene>isobutylene> α -methylstyrene. The sharpest rate decrease was caused by the diene hydrocarbons.