

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОЛЕФИНОВ
НА КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**V. КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЕ $TiCl_4$ И $Al(C_2H_5)_3$**

***И. Н. Мешкова, Г. М. Бакова, В. И. Цветкова,
Н. М. Чирков***

Исследование кинетики полимеризации олефинов на комплексных катализаторах, состоящих из четыреххлористого титана и металлаликилов, затруднено большой чувствительностью этих каталитических систем к различным примесям и протеканием быстрых реакций восстановления, приводящих к изменению состава катализатора во времени. В настоящий момент имеется лишь несколько работ по кинетике полимеризации олефинов на комплексных катализаторах [1—4]. Содержащийся в этих работах экспериментальный материал недостаточен для выяснения наиболее важных вопросов, связанных с механизмом процесса полимеризации. Так, неизвестно, какое соединение титана является наиболее активным катализатором, как образуется этот катализатор (восстановлением Ti^{+4} или из невосстановленного четырехвалентного титана) и чем обусловлено резкое снижение скорости полимеризации олефина во времени. Очевидно, эти вопросы могут быть решены лишь при детальном изучении кинетики процессов полимеризации и восстановления. Настоящая работа в основном посвящена изучению влияния температуры на скорость полимеризации C_2H_4 и на свойства продуктов. Исследования проводили при давлении этилена 145,5; 300 м.м рт. ст., молярных отношениях $Al(C_2H_5)_3$: $TiCl_4$ = 1,7 : 1 и 3 : 1 в интервале температур от 56 до 70° в среде n -гептана.

Методика эксперимента

Методика изучения кинетики полимеризации была в основном такой же, как в работе Фирсова, Цветковой, Чиркова [5]. Отличие заключалось лишь в том, что дозировку катализаторов осуществляли с помощью бюреток, соединенных с ёмкостями для приготовления и хранения растворов катализаторов. Использованный n -гептан для очистки от примесей обрабатывали последовательно олеумом, концентрированной серной кислотой, раствором едкого кали и промывали водой [6]. Степень чистоты полученного n -гептана контролировали по спектрам поглощения в области 220—320 мк. n -Гептан, неподвергнутый специальной очистке, имеет характерную полосу поглощения при 240—260 мк и обладает значительным поглощением при 220—240 мк, тогда как тщательно очищенные образцы не поглощают вплоть до 220 мк (см. рис. 8). В опытах использовали спектрально чистый n -гептан, высущенный хлористым кальцием и проволокой из металлического натрия и перегнанный в атмосфере аргона.

Исходный четыреххлористый титан перегоняли в вакууме над медными стружками. Триэтилалюминий, полученный через сесквихлорид, предварительно перегоняли при остаточном давлении 1 м.м и 96°. Триэтилалюминий содержал 22,2 вес. % Al и 74,5 вес. % C_2H_5 -групп. Все операции при приготовлении растворов катализаторов проводили таким образом, чтобы не было контакта n -гептана, $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3$ с воздухом и вакуумной смазкой. Для этого на установке имелись колбы с катализаторами и n -гептаном (гептан — над свежей натриевой проволокой), снабженные разбивающимися с помощью бойка шариками. Приготовление растворов осуществляли перегонкой в вакууме соответствующего катализатора и n -гептана из этих колб,

припаянных непосредственно к колбе для приготовления и хранения раствора. Этилен получали дегидратацией спирта при 360° над Al_2O_3 . Для сушки газа использовали колонки с CaCl_2 , NaOH , MgClO_4 и натриевую проволоку.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Характер кинетических кривых полимеризации этилена. При всех исследованных нами условиях скорость полимеризации C_2H_4 при постоянной концентрации мономера в реакционной зоне резко изменяется во времени. При $60-70^\circ$ сразу после смешения компонент катализатора происходит резкое уменьшение скорости полимеризации во времени, а затем процесс протекает с некоторой постоянной скоростью, которая приблизительно в 10–15 раз меньше начальной.

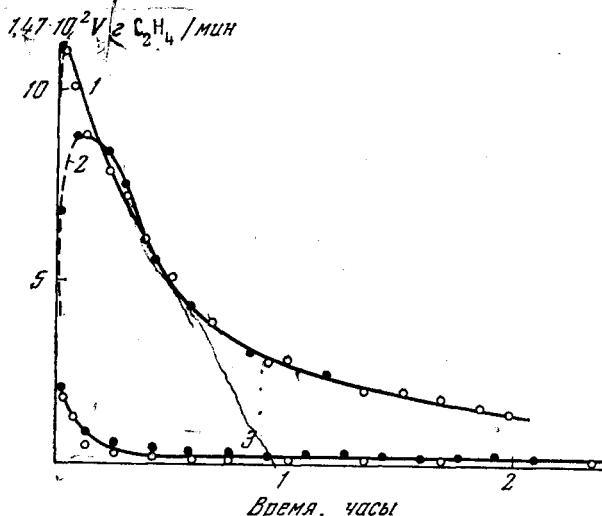


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации C_2H_4 на TiCl_4 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=145,5$ мм рт. ст.; $\text{TiCl}_4=1,8 \cdot 10^{-4}$ моля, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3=5,35 \cdot 10^{-4}$ моля, объем гептана = 85 мл (такой же объем гептана применяли во всех других опытах):

1, 2 — 30° ; 3 — 70°

Такого типа кинетическая кривая в координатах $v (\text{c}_2\text{H}_4/\text{мин}) - t_{\text{мин}}$ приведена на рис. 1 (кривая 3). Она аналогична кинетической кривой, полученной ранее при полимеризации пропилена при таких же температурах [1].

На основании этих данных можно было бы сделать вывод о том, что наибольшей активностью обладают быстрообразующиеся комплексы, включающие TiCl_4 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, а более глубокое взаимодействие ведет к образованию менее активных катализаторов. Однако при низких температурах (30° и ниже) удается проследить возрастание скорости полимеризации в начальный период (см. рис. 1 и 2). Следовательно, после смешения TiCl_4 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в системе с определенной скоростью развиваются процессы формирования катализатора и, наряду с ними, идут процессы, ведущие к его гибели. В результате максимальная скорость полимеризации достигается лишь через некоторое время, которое зависит от соотношения компонент катализатора (рис. 3). К сожалению, экстраполяцией не удается достаточно точно определить активность системы в нулевой момент времени. Можно только утверждать, что если быстрообразующиеся из TiCl_4 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ комплексные соединения и являются катализитически активными, то в значительно меньшей степени, чем соединения, возникающие в результате более глубокого взаимодействия компонент катализатора.

Кинетическая кривая при $c_{\text{C}_2\text{H}_4}=\text{const}$, очевидно, отражает изменение катализирующей системы и количественно характеризует ее катализитические свойства в различные моменты времени. При этом если олефин не оказывает влияния на процессы, протекающие в катализирующей системе, то в каждый момент времени скорость полимеризации должна быть пропорциональна давлению олефина, т. е. кривые, полученные при разных давлениях, должны обладать подобием. На рис. 4 для примера при-

ведены кинетические кривые для давлений этилена 145,5 мм рт. ст. и 300 мм рт. ст. Как видно из этого рисунка, на протяжении всей полимеризации скорость остается пропорциональной давлению этилена. Такой же вывод об отсутствии влияния мономера на характер взаимодействия

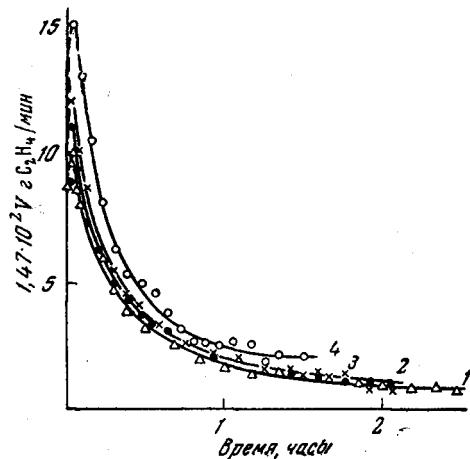


Рис. 2. Воспроизведенные кинетические кривые. Температура — 15°, $p_{C_2H_4} = 145,5$ мм рт. ст., $TiCl_4 = 1,8 \cdot 10^{-4}$ моля, $Al(C_2H_5)_3 = 5,55 \cdot 10^{-4}$ моля:

1, 2 — одни и те же растворы катализаторов, один образец гептана и этилена; 3 — другие образцы гептана и этилена; 4 — вновь приготовленные растворы катализаторов, новые образцы гептана и этилена

компонент катализатора можно сделать из данных, полученных при изучении зависимости скорости полимеризации C_3H_6 от времени выдержки катализатора [1].

Влияние температуры на скорость полимеризации этилена и свойства образующегося продукта. Влияние температуры на кинетику полимеризации C_2H_4 изучали в интервале от —56° до +70° при $p_{C_2H_4} = 145,5$ мм рт. ст. и молярном отношении $Al(C_2H_5)_3 : TiCl_4 = 3 : 1$.

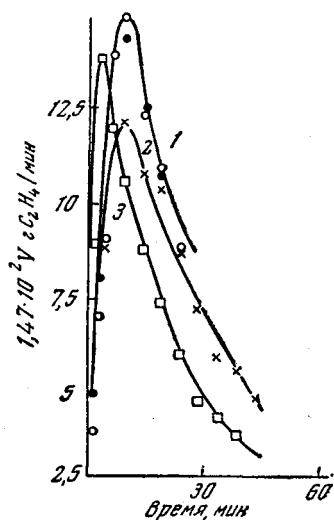


Рис. 3

Рис. 3. Влияние молярного отношения $Al(C_2H_5)_3 : TiCl_4$ на характер кинетических кривых:

1 — —1°, $p_{C_2H_4} = 285$ мм рт. ст., $TiCl_4 = 1,9 \cdot 10^{-4}$ моля; молярное отношение $Al(C_2H_5)_3 : TiCl_4 = 1,7 : 1$; 2 — 15°, $p_{C_2H_4} = 285$ мм рт. ст., $TiCl_4 = 1,9 \cdot 10^{-4}$ моля, молярное отношение $Al(C_2H_5)_3 : TiCl_4 = 1,7 : 1$; 3 — —1°, $p_{C_2H_4} = 285$ мм рт. ст., $TiCl_4 = 1,8 \cdot 10^{-4}$ моля, молярное отношение $Al(C_2H_5)_3 : TiCl_4 = 2,86 : 1$

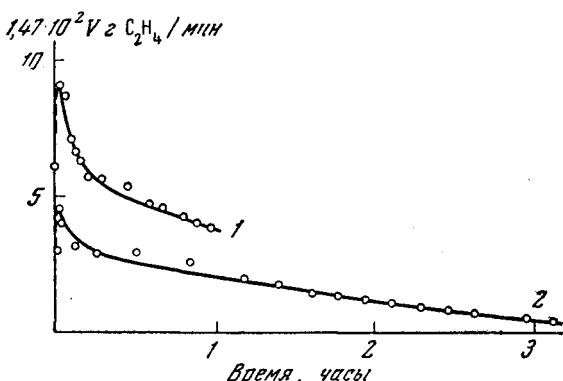


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации от давления C_2H_4 . Температура — 25°, $TiCl_4 = 1,8 \cdot 10^{-4}$ моля, $Al(C_2H_5)_3 = 3,4 \cdot 10^{-4}$ моля:

1 — $p_{C_2H_4} = 300$ мм рт. ст.; 2 — $p_{C_2H_4} = 145,5$ мм рт. ст.

Как видно из рис. 5, в области от —56° до —1° при повышении температуры происходит рост скорости полимеризации. Кинетические дан-

ные, представленные в координатах $(v_t/v) - t_{\text{мин}}$ (где v_t — скорость в некоторый момент времени t , v — скорость при $t = 10$ мин.) для тем-

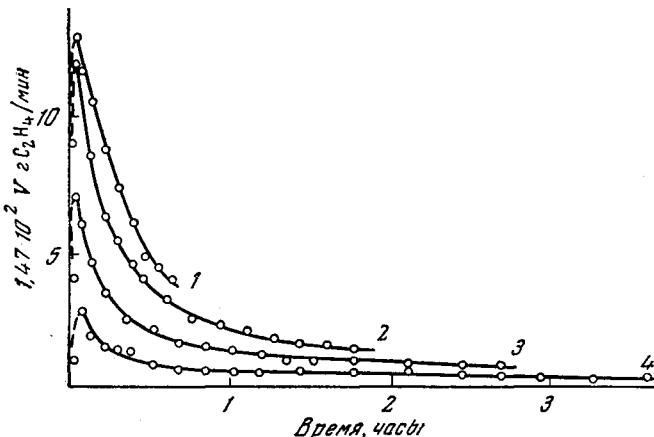


Рис. 5. Влияние температуры на кинетику полимеризации
 $p_{C_2H_4} = 145,5$ мм рт. ст., $TiCl_4 = 1,8 \cdot 10^{-4}$ моля, $Al(C_2H_5)_3 = 5,5 \cdot 10^{-4}$ моля:
1 — -1° ; 2 — -15° ; 3 — -32° ; 4 — -56°

ператур -1° , -15° , -32° , -56° , укладываются на одну кривую (см. рис. 6). Это указывает на то, что в этом интервале характер изменения скорости полимеризации во времени практически не зависит от температуры.

Скорость полимеризации для каждого определенного момента времени (v_t) возрастает с повышением температуры, причем рост удовлетворительно

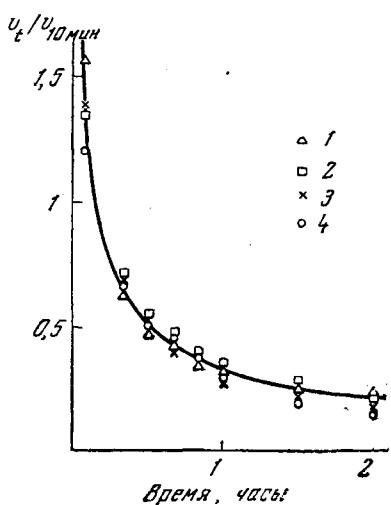


Рис. 6. Относительное изменение скорости полимеризации во времени при различных температурах:
1 — -56° ; 2 — -32° ; 3 — -15° ; 4 — -1°

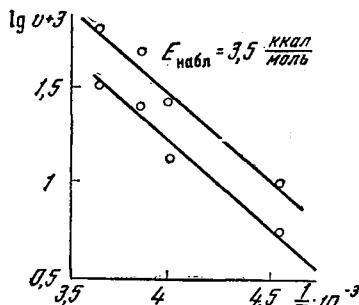


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость скорости полимеризации от температуры в интервале от -1° до -56° при $p_{C_2H_4} = \text{const}$

Верхняя прямая v при $t = 30$ мин, нижняя — v при $t = 60$ мин.

описывается аррениусовой зависимостью, и величина наблюдаемой энергии активации при разных t не меняется (см. рис. 7). Однако при более высоких температурах, начиная с $\sim 10^\circ$, повышение температуры приводит к уменьшению катализитической активности системы.

Как видно из сравнения рис. 1 и 5, скорость полимеризации при 70

значительно меньше скорости при более низких температурах. Отмечалось также изменение цвета осадка катализатора: от желтого при -15 , -32° до черного при 70° ; очевидно, превращения, происходящие в катализитической системе, существенно зависят от температуры. По-видимому, только при низких температурах, когда состав катализирующей системы более или менее одинаков, температурная зависимость характеризует в какой-то мере изменение скорости именно процесса полимеризации. Для интервала температур от -56° до -1° , в котором выполняется аррениусовская зависимость, наблюдаемая энергия активации $E_{\text{набл}}$ при $c_{\text{C}_2\text{H}_4} = \text{const}$ равна $3,5 \text{ ккал/моль}$. На основании полученных нами данных, зависимость растворимости C_2H_4 в n -гептане от температуры описывается формулой

$$k_r = 1,15 \cdot 10^{-3} e^{2700/RT}. \quad (1)$$

Таким образом, с учетом изменения растворимости этилена с температурой, т. е. для $c_{\text{C}_2\text{H}_4} = \text{const}$, получим, что $E_{\text{набл}} = 6,2 \text{ ккал/моль}$.

Определение характеристической вязкости $[\eta]$ продуктов, полученных при различных температурах, производили в тетраглине при 130° . Молекулярный вес вычисляли по формуле [8]

$$[\eta] = 5,1 \cdot 10^{-4} M^{0,725}. \quad (2)$$

Для полученных образцов определяли также кристалличность по ИК-спектрам [9]¹. Полученные данные приведены в таблице.

Влияние температуры на молекулярный вес и кристалличность полиэтилена

Температура, $^\circ\text{C}$	$[\eta] \cdot 10^{-4}, \text{мл/с}$	Молекулярный вес	Содержание кристаллической фазы, %
-56	—	—	67
-32	13,55	1 290 000	48,5
-15	9,2	760 000	36
-1	7,2	525 000	42
30	5,7	398 000	—
70	3	159 000	61

Как видно из таблицы, с ростом температуры полимеризации от -56° до -15° содержание кристаллической фазы в образцах полиэтилена уменьшается с 67 до 36 %. При дальнейшем повышении температуры от -15° до 70° наблюдается увеличение кристалличности с 36 до 61 %.

Молекулярный вес полиэтилена с повышением температуры полимеризации от -32° до 70° понижается с 1 290 000 до 159 000. Это изменение молекулярного веса с температурой удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса, причем $E_v = -6,8 \text{ ккал/моль}$.

Известно, что в процессах полимеризации обычно выполняется соотношение

$$w_i = w_{\text{обр}} \quad (3)$$

где w_i — скорость инициирования; $w_{\text{обр}}$ — скорость реакции обрыва цепи. Можно полагать, что при использовании катализатора, активность которого меняется во времени вследствие нестационарности его состава, равенство (3) будет выполняться в каждый момент времени t в отдельности, хотя в целом процесс носит нестационарный характер. Сделав это предположение, можно оценить эффективную величину энергии активации для процесса инициирования.

Как известно, при высокой степени полимеризации ² скорость роста

$$w_p = k_p n_p c_{\text{C}_2\text{H}_4} = -dN/dt, \quad (4)$$

¹ Измерения кристалличности проведены в нашей лаборатории Е. И. Матросовым.

² Для исследованных нами условий v равно 6000 и выше.

где k_p — константа роста; n_p — число активных центров, на которых растут цепочки; $c_{C_2H_4}$ — концентрация мономера; $-dN/dt$ — скорость расходования мономера.

Молекулярный вес полиэтилена, полученного в присутствии $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3$, не зависит от концентрации мономера [10]. Это возможно

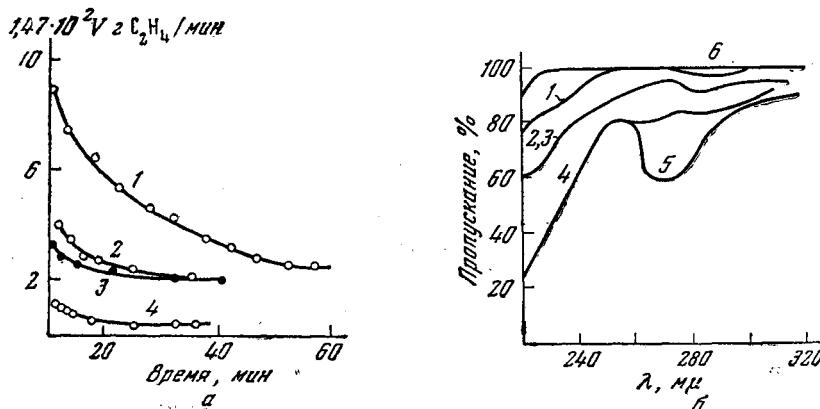


Рис. 8. Влияние степени чистоты растворителя на скорость полимеризации этилена: а — кинетические кривые полимеризации этилена, полученные при использовании образцов n -гептана различной степени чистоты

1—30°, $p_{C_2H_4} = 300$ мм рт. ст., $TiCl_4 = 0.95 \cdot 10^{-4}$ моля, $Al(C_2H_5)_3 = 1.9 \cdot 10^{-4}$ моля;
2, 3—30°, $p_{C_2H_4} = 300$ мм рт. ст., $TiCl_4 = 1.9 \cdot 10^{-4}$ моля, $Al(C_2H_5)_3 = 3.8 \cdot 10^{-4}$ моля;
4 — 30°, $p_{C_2H_4} = 300$ мм рт. ст., $TiCl_4 = 1.9 \cdot 10^{-4}$ моля, $Al(C_2H_5)_3 = 3.8 \cdot 10^{-4}$ моля

б — спектры поглощения n -гептана:

1, 2, 3, 4 — спектры образцов n -гептана различной степени чистоты; 5 — спектр неочищенного n -гептана; б — спектр чистого n -гептана по литературным данным [11]

в том случае, если обрыв полимерной цепочки происходит через мономер, т. е.

$$w_{\text{обр}} = k_0 n_p c_{C_2H_4}, \quad (5)$$

где k_0 — константа обрыва.

Рассматривая акт инициирования как внедрение по активной связи первой молекулы мономера, получим

$$w_i = k_i n_i c_{C_2H_4}, \quad (6)$$

где k_i — константа инициирования; n_i — число активных центров, не имеющих ни одной присоединенной молекулы мономера. В этом случае, исходя из условия (3), будем иметь:

$$n_p = \frac{k_i n_i}{k_0}, \quad (7)$$

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{k_i n_i}{k_0} k_p c_{C_2H_4} = k_i n_i v c_{C_2H_4} \quad (8)$$

и, следовательно, $E_{\text{набл}} = E_i + E_v$, где E_i отражает изменение скорости инициирования, а E_v — молекулярного веса с температурой.

На основании найденных нами значений для $E_{\text{набл}}$ и E_v получим $E_i = 6.2 + 6.8 = 13$ ккал/моль. Поскольку n_i может изменяться с температурой, то найденное значение E_i можно рассматривать как эффективное, отражающее изменение k_i с температурой и изменение n_i .

Влияние чистоты растворителя на скорость полимеризации этилена. Примеси, которые могут оставаться

в гентане¹, оказывают влияние на скорость полимеризации. Это видно из рис. 8, где сопоставлены спектры поглощения, характеризующие чистоту использованного в опыте *n*-гентана, и соответствующие кинетические кривые полимеризации этилена. Для наименее тщательно очищенного гентана (кривые 2, 3 рис. 8) при обычно используемых концентрациях катализаторов скорость полимеризации практически была равна нулю и даже после увеличения концентрации каждого из компонентов катализатора вдвое активность системы возросла незначительно. Во всех опытах, где использовался спектрально чистый гентан, кинетические кривые хорошо воспроизводились. Например, из рис. 2 видно, что скорости полимеризации в четырех аналогичных опытах отличались менее чем на 10%.

Сравнение скоростей полимеризации этилена и пропилена. В литературе имеются данные о кинетике полимеризации пропилена при 70° и молярном отношении $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_4 = 2,8 : 1$ [1]. На основании этих данных скорость полимеризации пропилена через 30 мин. после начала реакции, отнесенная к единице концентрации C_3H_6 и 1 г TiCl_4 , равна:

$$\begin{aligned} v_{\text{C}_3\text{H}_6} &= \frac{v_{\text{набл}} \frac{\text{моль C}_3\text{H}_6}{\text{мин}}}{\varepsilon \text{TiCl}_4 p_{\text{атм}} k_r \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{атм}}} = \frac{0,1}{42 \cdot 6,6 \cdot 10^{-3} \cdot 189 \cdot 4 \cdot 0,326} = \\ &= 1,46 \cdot 10^{-3} \frac{\text{л}}{\text{атм} \cdot \text{мин} \cdot \text{г TiCl}_4}. \end{aligned}$$

(Для пропилена при 70° $k_r = 0,326$ моль/л·атм [5, 12].)

Используя данные, приведенные на рис. 2, аналогично получим

$$v_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{1,36 \cdot 10^{-3} \cdot 760}{28 \cdot 189 \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 130 \cdot 0,06} = 1,35 \cdot 10^{-1} \frac{\text{л}}{\text{атм} \cdot \text{мин} \cdot \text{г TiCl}_4},$$

т. е. скорость полимеризации C_2H_4 приблизительно в 90 раз больше скорости полимеризации C_3H_6 . Такое различие в скоростях полимеризации нельзя, однако, рассматривать только как различие в реакционной способности этих олефинов. Действительно, хотя катализитическая система одна и та же, строение растущих полимерных цепочек зависит от мономера и прочности связей, по которым происходит внедрение, могут значительно отличаться друг от друга.

Выводы

1. Исследовалась кинетика полимеризации этилена на системе $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в области температур от -56° до 70° при постоянном давлении этилена (145,5 и 300 мм рт. ст.) и молярном отношении $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_4 = 1,7 : 1$ и 3 : 1.

2. Установлено, что при всех исследованных температурах активность катализитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ изменяется во времени, при этом характер изменения не зависит от концентрации мономера в реакционной зоне.

3. Показано, что при 60—70° характер изменения катализитической активности аналогичен наблюдавшемуся Натта при полимеризации пропилена, тогда как при более низких температурах (от -56° до 30°) в начальный период наблюдается возрастание скорости полимеризации во времени.

4. Показано, что при повышении температуры от -56° до -1° скорость полимеризации растет. При этих температурах изменение скорости во времени происходит по одному и тому же закону. Наблюдаемая энергия активации для указанного интервала температур равна 6,2 ккал/моль.

¹ Если не производить очистку олеумом или недостаточное время обрабатывать гентан серной кислотой.

При дальнейшем повышении температуры наблюдается уменьшение скорости полимеризации, что, вероятно, связано с быстрым переходом катализатора в менее активную форму.

5. Изучено влияние температуры полимеризации на молекулярный вес и кристалличность полученного продукта. Кристалличность полиэтилена уменьшается с 63 до 36% при повышении температуры от -56° до -15° , а при дальнейшем росте температуры от -15° до 70° возрастает до 61%. Молекулярный вес понижается с 1 290 000 до 159 000 при повышении температуры от -32° до 70° . Изменение молекулярного веса удовлетворительно описывается аррениусовской зависимостью; при этом $E_v = -6,8 \text{ ккал/моль}$.

6. На основании полученных зависимостей скорости полимеризации и молекулярного веса от температуры оценена эффективная энергия активации процесса инициирования, которая равна 13 ккал/моль.

7. Получены данные о влиянии степени чистоты растворителя на скорость полимеризации этилена. В опытах при использовании спектрально чистого *n*-гептана при стандартных условиях образования катализатора достигнута удовлетворительная воспроизводимость результатов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18 XI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, P. Pino, J. Mazzanty, *Gazz. Chim. Ital.*, 87, 549, 1957.
2. D. B. Ludlum, A. W. Anderson, C. E. Ashby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1380, 1958.
3. J. C. McCowan, B. M. Ford, *J. Chem. Soc.*, 1958, 1149.
4. H. Feichenfeld, M. Jeselson, *J. Phys. Chem.*, 63, 720, 1959.
5. А. П. Фирсов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, *Высокомолек. соед.*, 3, 1161, 1961.
6. А. Вайсбергер, Э. Прокшауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, *Органические растворители*, Москва, 1958, стр. 279.
7. И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендел, *Количественный анализ*, Госхимиздат, 1948, стр. 776.
8. L. H. Tung, *J. Polymer Sci.*, 20, 495, 1956.
9. В. Н. Никитин, Е. И. Покровский, *Докл. АН СССР*, 95, 109, 1954.
10. M. N. Berger, T. H. Boultbee, *J. Appl. Chem.*, 9, 490, 1959.
11. J. Hesse, H. Schildknecht, *Angew. Chem.*, 67, 739, 1955.
12. G. Natta, J. Pasquon, E. Giachetti, *Macromolek. Chem.*, 24, 258, 1957.

KINETICS AND MECHANISM OF THE POLYMERIZATION OF α -OLEFINS ON COMPLEX CATALYSTS. V. POLYMERIZATION KINETICS OF ETHYLENE ON THE CATALYST SYSTEM $TiCl_4 + AlEt_3$

I. N. Meshkova, G. M. Bakova, V. I. Tsretkova, N. M. Chirkov

Summary

The polymerization kinetics of ethylene in the presence of the system $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$ have been investigated over the temperature range -56° to 70° at constant ethylene pressures (145.5 and 300 mm Hg) and $Al(C_2H_5)_3 : TiCl_4$ molar ratios 1.7 : 1 and 3 : 1. The effect of the temperature on the molecular weight and crystallinity of the resultant polyethylene has been determined. Based on the data obtained the effective activation energy of the initiation process was estimated to be 13 kcal/mole.