ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том III 1961 № 12

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α-ОЛЕФИНОВ НА КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

V. КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА $TiCl_4$—$Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$

И. Н. Мешкова, С. А. Куманькова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков

Как было показано в предыдущей работе [1], при полимеризации этилена в присутствии четыреххлористого титана и триэтилалюминия наблюдается резкое падение скорости полимеризации во времени, связанное с превращениями, происходящими в самой каталитической системе. Компоненты катализатора настолько активно реагируют друг с другом, что даже при значительном понижении температуры (от 70 до —56°) не удается замедлить процесс перехода катализатора в малоактивную форму и стабилизировать катализирующую систему на уровне высокой активности. Из-за быстрого взаимодействия $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3$ экспериментально трудно установить, как происходит образование и распад наиболее активного каталитического комплекса, какова активность системы в нулевой момент времени, когда в состав катализатора могут входить только $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3$.

Исходя из предположения о том, что уменьшение каталитической активности системы во времени в первую очередь связано с реакциями глубокого восстановления титана, мы для дальнейших исследований в качестве второго компонента катализатора выбрали диизобутилалюминийхлорид, восстановительные свойства которого слабее, чем у триэтилалюминия [2].

Изучение кинетики полимеризации этилена в присутствии $TiCl_4$+ +$Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$ проводили при давлениях этилена от 50 до 250 *мм*[1], при молярных отношениях $Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$: $TiCl_4$ от 0,69 : 1 до 3,3 : 1 в интервале температур от 30 до 70° в среде *н*-гептана.

Экспериментальная часть

Методика изучения кинетики полимеризации, способ очистки растворителя и приготовления растворов катализаторов, а также методика определения молекулярного веса были такими же, как и в работе [1].

Полимеризацию проводили с этиленом, полученным пиролизом керосина, который был нам предоставлен М. А. Далиным. Содержание влаги в газе соответствовало точке росы — 60°, сернистых соединений и ацетилена было менее $5 \cdot 10^{-3}$ объемн. %.

Диизобутилалюминийхлорид получали из триизобутилалюминия и треххлористого алюминия. Синтез осуществляли при комнатной температуре; треххлористый алюминий был взят в 5%-ном избытке по отношению к стехиометрическому количеству. $Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$ анализировали на содержание алюминия объемным методом с трилоном Б, а содержание хлора определяли по методу Фольгарда [3]. По данным анализов весовое отношение Al : Cl было 0,765 : 1(теоретическое отношение Al : Cl=0,76 : : 1). Объем гептана во всех опытах был равен 80 *мл*.

[1] Здесь и далее давление указано в *мм* рт. ст.

Результаты опытов

В работе Роха и др. [2] имеется указание на то, что каталитическая система $TiCl_4$— $Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$ является гомогенной. Поскольку при изучении кинетики полимеризации олефинов вопрос о характере катализатора (гомогенный или гетерогенный) имеет принципиальное значение, мы провели несколько опытов, в которых мономер добавляли спустя 3—5 час. после момента смешения компонент катализатора. Сразу после смешения $Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$ и $TiCl_4$ раствор приобретает оранжевую окраску; со временем эта окраска становится более интенсивной, затем раствор постепенно мутнеет, и выпадает хорошо заметный осадок. Время, в течение которого образуется заметный осадок, и количество его зависят от концентрации исходных компонентов и температуры. На основании этих результатов можно считать, что каталитическая система $Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$ — $TiCl_4$, так же как катализатор, полученный из $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3$, не является гомогенной.

Кинетика полимеризации

На рис. 1 приведены кинетические кривые, полученные при полимеризации этилена в присутствии $TiCl_4$ и $Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$ при 30° и давлении этилена 100, 150, 250 *мм* в координатах v — время. Как видно из этого рисунка, скорость полимеризации при поддержании постоянной концентрации мономера в реакционной зоне, как и в случае, когда вторым компонентом катализатора является $Al(C_2H_5)_3$, меняется во времени.

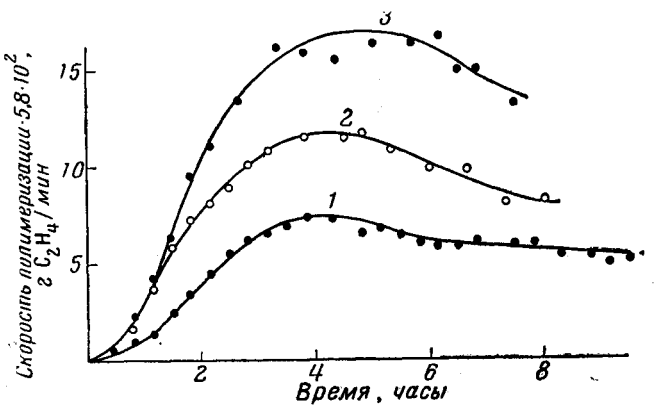


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации C_2H_4 при различных давлениях при 30°.

$TiCl_4 = 4{,}5 \cdot 10^{-4}$ моля; Al $(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl = 7{,}6 \cdot 10^{-4}$ моля Давление C_2H_4: 1 — 100; 2 — 150; 3 — 250 *мм*

Характер изменения скорости во времени не зависит от давления мономера. Кинетические кривые, представленные на рис. 1, хорошо трансформируются с коэффициентом трансформации, пропорциональным отношению давлений (рис. 2). Значения скоростей полимеризации в каждый момент времени остаются пропорциональными давлению этилена. Это свидетельствует о том, что наблюдаемые изменения скорости полимеризации во времени можно рассматривать как отражение процессов, протекающих в самом катализаторе, при этом скорость этих процессов не зависит от концентрации мономера. Как видно из рис. 1, взаимодействие компонент катализатора для системы $TiCl_4$-$Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$ происходит не столь быстро, как в случае $TiCl_4$— $Al(C_2H_5)_3$. При указанной температуре и концентрации катализаторов в течение первых 4 час. скорость полимеризации растет, достигает максимального значения, а затем медленно падает.

Рост и падение скорости полимеризации во времени сильно зависят от концентрации катализаторов, молярного отношения $Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$: : $TiCl_4$ и температуры. Для сравнения каталитического действия системы $TiCl_4$ — $Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$ и $TiCl_4$ — $Al(C_2H_5)_3$ на рис. 3 приведены кинетические кривые полимеризации этилена в присутствии этих катализаторов

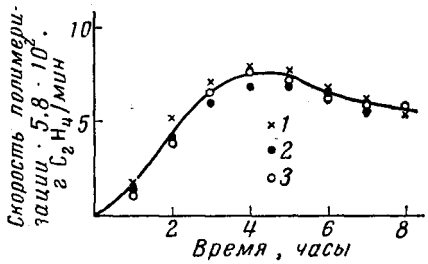


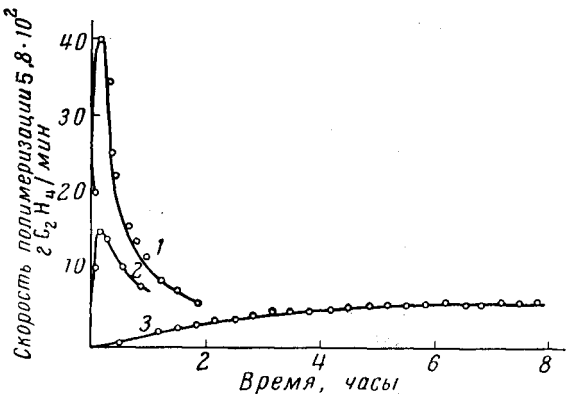
Рис. 2. Влияние давления на кинетику полимеризации этилена при 30°

$TiCl_4 = 4{,}5 \cdot 10^{-4}$ моля, Al ($изо$-$C_4H_9)_2Cl = 7{,}6 \cdot 10^{-4}$ моля. *1* — скорость при давлении C_2H_4 100 *мм*; *2* — то же при 150 *мм*, деленная на 1,5; *3* — то же при 250 *мм*, деленная на 2,5

при 30° и давлении этилена 145,5 *мм*. Характер изменения скорости полимеризации во времени заметно меняется в зависимости от второго компонента катализатора. В случае $Al(C_2H_5)_3$ максимальная скорость полимеризации достигается через 2—3 мин. после момента смешения компонент катализатора, а затем резко падает. При указанных условиях через 2 часа скорость становится в 8 раз меньше максимальной.

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации этилена на четыреххлористом титане в присутствии $Al(C_2H_5)_3$ и $Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$ при 30° и давлении C_2H_4 150 *мм*

1 — $TiCl_4 = 2{,}4 \cdot 10^{-4}$моля, $Al(C_2H_5)_3 = 5{,}73 \cdot 10^{-4}$ моля, молярное отношение $Al(C_2H_5)_3 : TiCl_4 = 2{,}4 : 1$; *2* — $TiCl_4 = 1{,}32 \cdot 10^{-4}$ моля, молярное отношение $Al(C_2H_5)_3 : TiCl_4 = 1{,}7 : 1$; *3* — $TiCl_4 = 3{,}93 \cdot 10^{-4}$ моля, молярное отношение $Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl : TiCl_4 = 1{,}8 : 1$



В присутствии $Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$ формирование катализатора протекает значительно медленнее. В нулевой момент времени скорость равна нулю, затем постепенно растет и через 5,5 час. достигает максимального значения. Если для $TiCl_4$—$Al(C_2H_5)_3$ из-за быстрых реакций восстановления нельзя было оценить активность системы в нулевой момент времени, то на основании данных, полученных для $TiCl_4$ — $Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$, можно определенно утверждать, что комплексные соединения, состоящие из $TiCl_4$ и $Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$ не катализируют процесс полимеризации, а каталитические активные формы возникают в результате дальнейшего более глубокого взаимодействия этих компонентов.

При рассмотренных условиях вторичные процессы, приводящие к снижению активности катализатора, в случае $Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$ либо совсем не имеют места (образуется стабильная каталитическая система) (см. рис. 3, кривая *3*), либо происходят медленно, и скорость полимеризации очень мало меняется во времени (квазистабильная система) (см. рис. 1). Однако, повышая концентрацию катализаторов или давая значительный избыток $Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$, можно увеличить тем самым скорость взаимодействия $TiCl_4$ и $Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$ и получить в этих условиях кинетические кривые полимеризации этилена, очень близкие к кинетическим кривым, характерным для системы $TiCl_4$ — $Al(C_2H_5)_3$. Это видно из рис. 4 и 5. При малых

концентрациях катализаторов или при низких молярных отношениях Al(*изо*-C_4H_9)$_2$Cl : $TiCl_4$ процессы глубокого восстановления титана (до двухвалентного состояния и ниже), приводящие к изменению состава каталитической системы и к понижению активности системы, происходят

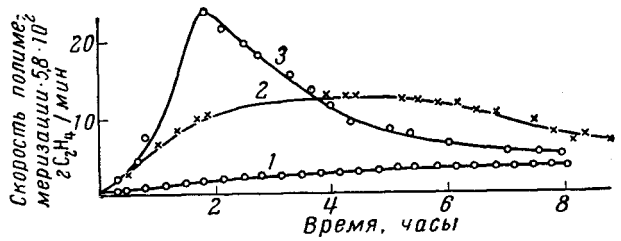


Рис. 4. Влияние концентрации компонентов катализатора на кинетику полимеризации этилена при 30° и давлении этилена 100 *мм*:

1— $TiCl_4$ = 3,07·10^{-4} моля, молярное отношение Al(*изо*-C_4H_9)$_2$Cl : : $TiCl_4$ = 1,83 : 1; *2* — $TiCl_4$ = 3,72 · 10^{-4} моля, молярное отношение Al(*изо*-C_4H_9)$_2$Cl : $TiCl_4$ = 2,13 : 1; *3* — $TiCl_4$ = 8,36·10^{-4} моля, Al(*изо*-C_4H_9)$_2$Cl = 16,1·10^{-4} моля, молярное отношение Al(*изо*-C_4H_9)$_2$ Cl : $TiCl_4$ =1,9: 1

очень медленно, и состав катализатора во времени мало меняется. Полимеризация в этих условиях ведется на стабильной каталитической системе. Для низких концентраций катализаторов и молярного отношения Al(*изо*-C_4H_9)$_2$Cl : $TiCl_4$>1 (рис. 4, кривая *1*) можно предполагать что в реакционной зоне присутствуют следующие компоненты катализатора: $TiCl_3$, Al(*изо*-C_4H_9)$_2$Cl, Al(*изо*-C_4H_9)Cl_2.

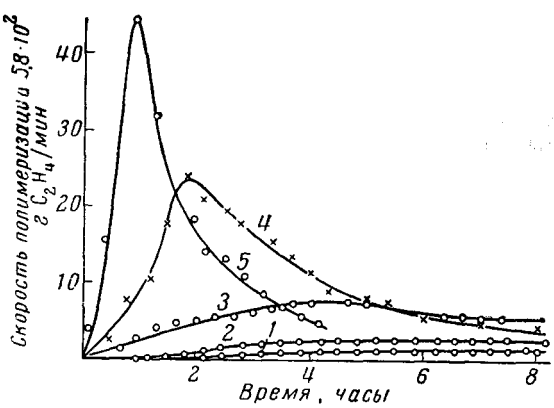


Рис. 5. Влияние молярного отношения компонент катализатора на кинетику полимеризации этилена при 30° и давлении этилена 100 *мм*: $TiCl_4$ = 8,36·10^{-4} моля.

1—молярное отношение Al(*изо*-C_4H_9)$_2$Cl: : $TiCl_4$ = 0,69 : 1; *2* — то же, 0,85 : 1; *3* — то же, 1,01; *4* — то же, 1,9 : 1; *5*—то же, 3,3 : 1

Для молярных отношений Al(*изо*-C_4H_9)$_2$Cl : $TiCl_4$<1 (рис. 5, кривые *1,2*) стационарному участку скорости полимеризации, по-видимому, будет соответствовать наиболее простая каталитическая система, состоящая из $TiCl_3$, Al(*изо*-C_4H_9)Cl_2 и избыточного количества $TiCl_4$.

С ростом концентраций катализаторов и их молярного отношения усложняется состав катализатора; помимо $TiCl_3$ появляются продукты более глубокого восстановления, которые обладают меньшей каталитической активностью. В результате восстановления в реакционной зоне в ходе полимеризации непрерывно меняется содержание Al(*изо*-C_4H_9)$_2$Cl и Al(*изо*-C_4H_9)Cl_2.

С ростом концентрации Al(*изо*-C_4H_9)Cl_2 растет доля поверхности катализатора, занятая этим компонентом. Это в свою очередь может служить причиной уменьшения каталитической активности системы во времени. Большое влияние на процесс взаимодействия между $TiCl_4$ и Al(*изо*-C_4H_9)$_2$Cl оказывает также температура. На рис. 6 приведены кинетические кривые

полимеризации этилена, полученные при 33, 50 и 70° (концентрации катализаторов и давление этилена во всех трех опытах одни и те же). Как видно из этих данных, с ростом температуры растет скорость взаимодействия между $TiCl_4$ и Al(*изо*-C_4H_9)$_2$Cl. В результате при 70 и 50° максимальная скорость полимеризации достигается раньше, чем при 33°. Для систем, содержащих избыток $TiCl_4$, по-видимому, нельзя ожидать значительного снижения скорости во времени даже при повышенных температурах, поскольку в этих условиях Al(*изо*-C_4H_9)$_2$Cl практически полностью переходит в Al(*изо*-C_4H_9)Cl_2, восстановительные свойства которого значительно слабее. Это подтверждается полученными данными. На стационарном участке проводили измерение скоростей полимеризации последовательно при 29,5; 15;6°, затем снова при 29,5, при 40 и опять при 29,5°. Оказалось, что в ходе измерений с катализатором не происходит заметных изменений: значения скоростей, полученные при повторных измерениях при 29,5°, отличаются менее, чем на 5%. Этот факт дает основание считать, что система в данном случае, действительно, является стабильной.

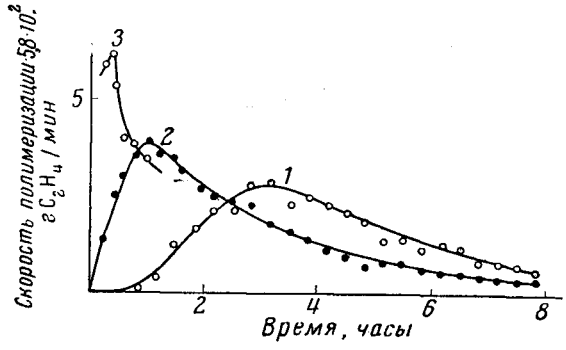


Рис. 6. Влияние температуры на кинетику полимеризации этилена:

$TiCl_4 = 10{,}4 \cdot 10^{-4}$ моля, Al (*изо* - C_4H_9)$_2$Cl $= 15{,}3 \cdot 10^{-4}$ моля, давление этилена 50 *мм*; *1* = 33°; *2* — 50°; *3* —70°

Свойства полиэтилена

Наряду с изучением кинетики полимеризации этилена проводили определение характеристической вязкости образцов полиэтилена, полученных при различных условиях. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние условий полимеризации на характеристическую вязкость полиэтилена

Давление этилена, *мм*	$TiCl_4$, моли·10⁴	Al(*изо*-C_4H_9)$_2$Cl, моли·10⁴	Молярное отношение Al(*изо*-C_4H_9)$_2$Cl: :$TiCl_4$	Температура, °С	$[\eta]$, *дл/г*
75	4,5	7,6	1,69 : 1	30	3,7
100	4,5	7,6	1,69 : 1	30	3,5
150	4,5	7,6	1,69 : 1	30	3,5
200	4,5	7,6	1,69 : 1	30	3,62
250	4,5	7,6	1,69 : 1	30	3,5
100	3,07	5,6	1,83 : 1	30	3,85
100	3,72	7,95	2,13 : 1	30	3,4
100	8,36	16,1	1,9 : 1	30	3,5
100	8,36	7,13	0,85 : 1	30	2,3
100	8,36	8,14	1,01 : 1	30	2,7
100	8,36	16,1	1,9 : 1	30	3,5
100	8,36	27,5	3,3 : 1	30	3,5
50	10,4	15,3	1,47 : 1	33	2,1
50	10,4	15,3	1,47 : 1	50	1,3
50	10,4	15,3	1,47 : 1	70	0,7

Как видно из этой таблицы, характеристическая вязкость полиэтилена в интервале давлений 75—250 *мм* остается постоянной. Это указывает на

то, что в данных условиях основным процессом обрыва является обрыв полимерной цепи на мономер ($v = k_р/k_{обр}$).

Повышение температуры и изменение молярного отношения между компонентами катализатора оказывает существенное влияние на молекулярный вес полиэтилена. Как видно из табл. 1, при повышении температуры с 30 до 70° характеристическая вязкость уменьшается в 3 раза. Изменение молярного отношения Al(*изо*-$C_4H_9)_2Cl$: $TiCl_4$ от 0,69 : 1 до 3,3 : 1 повышает характеристическую вязкость от 2,3 до 3,5 *дл/г*.

Важно отметить, что молекулярный вес продукта, полученного при практически стационарной скорости полимеризации, не изменяется во времени. Так полимер, полученный при 30° и давлении этилена 100 *мм* (рис. 4, кривая *2*), имел характеристическую вязкость 3,4 *дл/г*. В этом случае мономер подавали сразу после сливания катализаторов, и опыт продолжался 9 час. Такую же характеристическую вязкость имели продукты, полученные при полимеризации, когда мономер подавали через 3 и через 5 час. после подачи катализаторов. Таким образом, на стационарном участке в ходе всей полимеризации получается продукт с одинаковым молекулярным весом.

Другие физико-химические свойства и механические характеристики образцов полиэтилена, полученного в присутствии Al(*изо*-$C_4H_9)_2Cl$ +

Таблица 2

Физико-химические и механические свойства[1] полиэтилена, полученного в присутствии Al(*изо*-$C_4H_9)_2Cl + TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$

Полиэтилен	Число CH_3-групп на 100 атомов углерода	Кристалличность, %	Предел текучести σ_t, *кГ/см²*	Разрывное напряжение $\sigma_р$, *кГ/см²*	Разрывное удлинение ε, %
Полученный на Al(*изо*-$C_4H_9)_2Cl + TiCl_4$	1,7	65	250	300	700
Полученный на $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$	1—1,5	80—90	200—250	220—350	200—900

[1] Изучение свойств полиэтилена проводили сотрудник нашей лаборатории Ю. В. Киссин и дипломник М. Р. Киселев.

Таблица 3

Скорости полимеризации и расходные коэффициенты по катализатору при использовании каталитической ситемы $TiCl_4$ — Al(*изо*-$C_4H_9)_2Cl$

	1		2		3	
Концентрация $TiCl_4$, *г/л*	1,98	0,495	1,98	0,495	0,73	0,365
Концентрация Al(*изо*-$C_4H_9)_2Cl$, *г/л*	1,26	0,315	1,57	0,392	1,23	0,615
Молярное отношение Al(*изо*-$C_4H_9)_2Cl$: $TiCl_4$	0,69 : 1	0,69 : 1	0,85 : 1	0,85 : 1	1,83 : 1	1,83 : 1
Суммарная концентрация катализаторов, *г/л*	3,24	0,81	3,55	0,887	1,96	0,98
Температура, °С	30	30	30	30	30	30
Скорость полимеризации при давлении этилена 5 *ат.*, *г* C_2H_4/*л·час*	78	19,5	150	37,5	200	50
Время, необходимое для образования 200 г полиэтилена в 1 *л*, часы	2,57	10,6	1,33	5,35	1	4
Расходные коэффициенты по катализатору на полученный полимер, вес, %	1,62	0,402	1,77	0,443	0,98	0,49

+ $TiCl_4$, в основном такие, как и у полиэтилена, полученного при низком давлении на $Al(C_2H_5)_3$+ $TiCl_4$.

В табл. 2 приведены данные для образца полиэтилена с $[\eta] = 3{,}3$ *дл/г*, полученного на $Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$ + $TiCl_4$, и литературные данные для полиэтилена, полученного на $TiCl_4$ + $Al(C_2H_5)_3$ [4].

Из полученных кинетических данных следует, что в реальных условиях процесс полимеризации в присутствии $Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$ + $TiCl_4$ уже при низких температурах будет протекать с высокими скоростями и малыми расходными коэффициентами по катализатору. Это видно из табл. 3, в которой приведены скорости, рассчитанные для стационарных участков кинетических кривых (1—рис. 5, кривая *1*; 2 — рис. 5, кривая *2*; 3 —рис. 3, кривая *3*) при различных концентрациях катализаторов при 30°, давлении этилена 5 *ат* и соответствующие расходные коэффициенты по катализатору.

При расчете продолжительности процесса и расходных коэффициентов принималось, что конечная концентрация полимера равна 200 *г* полиэтилена/*л*.

Выводы

1. Изучена кинетика полимеризации этилена в присутствии каталитической системы $Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$ — $TiCl_4$ при давлении этилена от 75 до 250 *мм*, молярном отношении $Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$: $TiCl_4$ от 0,69 : 1 до 3,3 : 1 в интервале температур от 30 до 70°.

2. Установлено, что при полимеризации на $TiCl_4$— $Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$ характер изменения скорости во времени так же, как и для системы $TiCl_4$—$Al(C_2H_5)_3$ не зависит от давления мономера.

3. Вид кинетических кривых заметно меняется при изменении концентрации и молярного отношения компонент катализатора. При отношениях $Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$:$TiCl_4 < 1$, а также при низких концентрациях катализаторов образуется стабильная каталитическая система, активность которой постоянна во времени.

4. Определена характеристическая вязкость полимеров, полученных при разных давлениях, температуре и разных молярных отношениях $Al(изо\text{-}C_4H_9)_2Cl$: $TiCl_4$.

5. Приведены полученные на основании кинетических данных расчетные величины скоростей полимеризации и расходные коэффициенты по катализатору, для различных концентраций катализаторов, при т. 30° и давлении этилена 5 *ат*.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
7 I 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Мешкова, Г. М. Бакова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **3**, 1516, 1961.
2. H. Roha, L. Kreider, M. Frederick, W. Bcears, J. Polymer Sci., **38**, 51, 1959.
3. И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендел. Количественный анализ, Госхимиздат, 1948.
4. Полиэтилен низкого давления, Госхимиздат, 1958.

KINETICS AND MECHANISM OF THE POLYMERIZATION OF α-OLEFINS IN THE PRESENCE OF COMPLEX CATALYSTS

I. N. Meshkova, S. A. Kumankova, V. I. Tsvetkova, N. M. Chirkov

Summary

The polymerization kinetics of ethylene in the presence of $Al(iso\text{-}C_4H_9)_2Cl$ — $TiCl_4$ have been investigated at ethylene pressures 75—200 mm, temperatures 30—70° and molar ratios Al $(iso\text{-}C_4H_9)_2$ Cl·$TiCl_4$ from 0.69 : 1 to 3.3 : 1 and the molecular weights of the resultant polymers have been determined. It has been shown that the change in polymerization rate with time is independent of the monomer concentration in the reaction zone. For molar ratios Al $(iso\text{-}C_4H_9)$ Cl : $TiCl_4$ as well as for low concentrations of the catalysts a stable catalytic system of good activity is formed.