

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ НА КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

**IV. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ  $TiCl_3$  И  $Be(C_2H_5)_2$**

***A. П. Фирсов, Н. Д. Сандомирская, В. И. Цветкова,  
Н. М. Чирков***

Исследование природы стереоспецифических комплексных катализаторов, применяемых при полимеризации  $\alpha$ -олефинов, представляет значительный теоретический и практический интерес. Как известно [1], в состав указанных катализаторов могут входить соли металлов IV, V и VI групп и в качестве второго компонента — металлорганические соединения II и III групп периодической системы элементов.

Настоящая работа посвящена выяснению роли металла металлорганического соединения в указанных выше катализаторах. С этой целью была изучена полимеризация пропилена в присутствии катализитической системы, состоящей из  $TiCl_3$  и  $Be(C_2H_5)_2$ , и сопоставлена с аналогичным процессом в присутствии  $TiCl_3$  и  $Al(C_2H_5)_3$ .

Для сравнения использовались результаты исследования полимеризации пропилена в присутствии  $TiCl_3$  и  $Al(C_2H_5)_3$ , полученные ранее в работах Натта с сотрудниками [2—4], а также в нашей работе [5].

### Экспериментальная часть

В экспериментальной части данной работы были использованы методы, описанные в предыдущей работе [5]. В опытах использовали  $\alpha$ -модификацию  $TiCl_3$ , полученного по первому из способов, производимых в руководстве Браузера [6].

Синтез  $Be(C_2H_5)_2$  был проведен по методу [7]. Перегнанный  $Be(C_2H_5)_2$  содержал 3% серного эфира. Растворителем служил спектроскопически чистый  $n$ -гептан. В процессе полимеризации давление пропилена в реакционном сосуде поддерживали постоянным. Опыты проводили в интервале от 30 до 70°, при давлениях пропилена от 220 до 585 мм рт. ст. и при молярном соотношении компонентов катализатора  $Be(C_2H_5)_2$ :  $TiCl_3 \approx 3$ . При применении в качестве сокатализатора  $Be(C_2H_5)_2$ , так же как и в случае  $Al(C_2H_5)_3$ , наблюдалась пропорциональная зависимость скорости полимеризации от концентрации пропилена. Поэтому расчет констант скорости производили так же, как и в предыдущей работе [5]:

$$k = \frac{w}{c_{C_2H_4} G_{TiCl_3}} \text{ л/мин} \cdot \text{г } TiCl_3, \quad (1)$$

где  $k$  — константа скорости,  $w$  — скорость полимеризации в размерности моль  $C_3H_6$ /мин,  $c_{C_2H_4}$  — концентрация пропилена в  $n$ -гептане при температуре опыта в размерности моль/л и  $G_{TiCl_3}$  — навеска  $TiCl_3$  в г.

### Результаты опытов

**Кинетика полимеризации пропилена.** На рис. 1 графически представлены зависимости констант скорости от времени при полимеризации пропилена в присутствии  $TiCl_3$  и  $Be(C_2H_5)_2$  в интервале от 30 до 70°. Как видно из рисунка, при всех исследованных температурах скорость в начальный период полимеризации растет, а затем принимает постоянное значение.

На рис. 2 изображена зависимость констант скорости от времени при 70° и при использовании в качестве сокатализаторов  $Be(C_2H_5)_2$  (кривая 1)

и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (кривая 2). Развитие процесса полимеризации во времени для указанных сокатализаторов оказалось одинаковым. Однако время достижения стационарной скорости для  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  значительно меньше, чем для  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Из рисунка видно, что при  $70^\circ$  стационарная скорость для первого из названных сокатализаторов в 2,7 раза больше, чем для второго (при равенстве исходных поверхностей  $\text{TiCl}_3$ ).

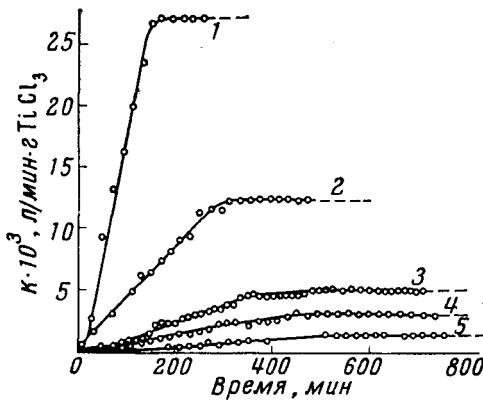


Рис. 1

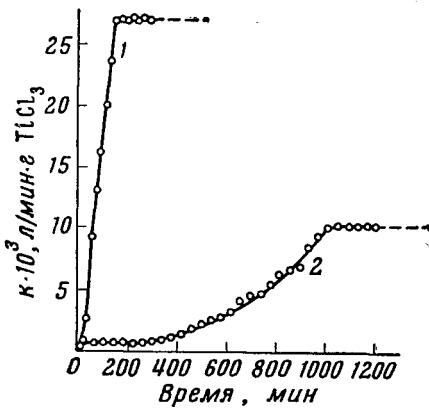


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации пропилена в присутствии  $\text{TiCl}_3$  и  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  при постоянном давлении и при различных температурах опыта от времени:

1 —  $70^\circ$ ,  $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 220 \text{ мм}$ ; 2 —  $60^\circ$ ,  $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 360 \text{ мм}$ ; 3 —  $50^\circ$ ,  $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 498 \text{ мм}$ , 4 —  $40^\circ$ ,  $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 585 \text{ мм}$   
и 5 —  $30^\circ$ ,  $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 602 \text{ мм}$  ( $S_{\text{TiCl}_3} = 9,2 \text{ м}^2/\text{г} \text{TiCl}_3$ )

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации пропилена в присутствии  $\text{TiCl}_3$  и различных сокатализаторов при постоянном давлении пропилена и  $70^\circ$  от времени:

1 — сокатализатор  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ; 2 —  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  ( $S_{\text{TiCl}_3} = 9,2 \text{ м}^2/\text{г} \text{TiCl}_3$ )

В данной работе использовали образцы  $\text{TiCl}_3$ , имевшие поверхность 9,2 и  $5,0 \text{ м}^2/\text{г} \text{TiCl}_3$ . В зависимости от величины исходной поверхности  $\text{TiCl}_3$  менялось значение стационарной скорости. В табл. 1 приведены значения констант скоростей на стационарном участке полимеризации, отнесенные к единице исходной поверхности  $\text{TiCl}_3$ .

Как видно из таблицы, при использовании в качестве сокатализатора  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  наблюдалось практически постоянное отношение  $k/S_{\text{TiCl}_3}$ ; для  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  наблюдалось меньшее постоянство указанного отношения.

Таблица 1

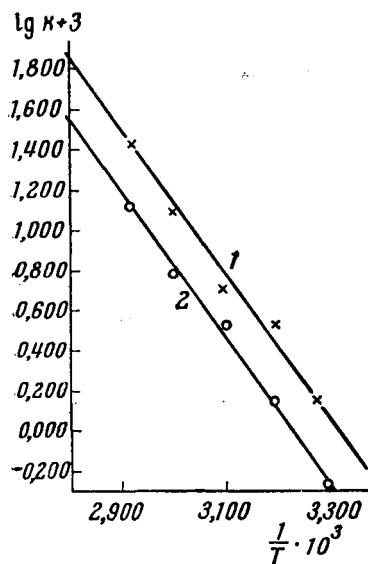
Зависимость константы скорости при стационарной полимеризации от величины исходной поверхности  $\text{TiCl}_3$  и значения удельных констант ( $k_{\text{уд}} = k/S_{\text{TiCl}_3}$ ) для сокатализаторов  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  при  $70^\circ$

Сокатализатор	$S_{\text{TiCl}_3}, \text{м}^2/\text{г}$	$k \cdot 10^3, \text{л}/\text{мин} \cdot \text{г} \text{TiCl}_3$	$k_{\text{уд}} = \frac{k \cdot 10^3}{S_{\text{TiCl}_3}}, \text{л}/\text{мин} \cdot \text{м}^2$
$\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	5,0	16	3,20
	9,2	27	2,94
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	5,0	7,5	1,5
	9,2	10,2	1,11

Удельная константа ( $k_{\text{уд}} = k/S_{\text{TiCl}_3}$ ) для  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  при  $70^\circ$  оказалась примерно в 2,7 раза больше, чем для  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

На рис. 3 графически представлена зависимость скорости полимеризации пропилена в присутствии  $\text{TiCl}_3$  и  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  от температуры. Прямая 1 ( $E = 16100 \text{ кал/моль}$ ) относится к  $\text{TiCl}_3$  с поверхностью  $9,2 \text{ м}^2/\text{г}$ ; прямая 2 ( $E = 16400 \text{ кал/моль}$ ) — к  $\text{TiCl}_3$  с поверхностью  $5,0 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Определение температурной зависимости скорости во втором случае (прямая 2) производили по методу, описанному в предыдущей статье [5]. В обоих случаях было получено практически одинаковое значение энергии активации, равное  $16200 \pm 150$  кал/моль. Энергия активации полимеризации пропилена в присутствии  $TiCl_3$  и  $Al(C_2H_5)_3$ , определенная нами в предыдущей работе [5], была равна 13600 кал/моль.



Молекулярный вес полученного полипропилена. Молекулярный вес определяли вискозиметрическим методом (в тетралине при  $135^\circ$ ). В табл. 2 приведена зависимость характеристической вязкости и молекулярного веса образующегося полипропилена от температуры при различных концентрациях пропилена. Для расчета молекулярного веса использовали формулу [9]:

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации пропилена в присутствии  $TiCl_3$  и  $Be(C_2H_5)_2$  от температуры:

$$1 - S_{TiCl_3} = 9,2 \text{ м}^2/\text{г}, E = 16100 \text{ кал/моль}; 2 - S_{TiCl_3} = 5,0 \text{ м}^2/\text{г}, E = 16400 \text{ кал/моль}$$

$$[\eta] = 2,5 \cdot 10^{-5} \bar{M}_n^{1,00}. \quad (2)$$

Таблица 2

Зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  и молекулярного веса образующегося полипропилена от температуры при различных концентрациях пропилена  
(Молярное отношение  $Be(C_2H_5)_2:TiCl_3 \approx 3$ , растворитель — гептан)

Температура, $^\circ\text{C}$	30	40	50	60	70	80	
$p_{C_2H_4}, \text{мм}$	602	585	498	220	360	220	195
$c_{C_2H_4} = k_T (p_{C_2H_4}/760) \text{ моль/л}$	0,493	0,405	0,289	0,108	0,177	0,0944	0,160
$[\eta], \text{дл/г}$	11,75	7,50	4,92	2,40	3,15	2,00	4,7
$\bar{M}_n$	470000	300000	197000	96000	126000	80000	187300
$[\eta]/c_{C_2H_4}$	23,8	18,5	17,0	22,2	17,8	21,2	29,4

<sup>1</sup> Выражение для  $k_T$  было дано в статье [5], согласно которому  $k_T = 2,72 \cdot 10^{-3} e^{3260/RT} \text{ моль/л} \cdot \text{атм}$ .

Из указанной таблицы следует, что отношение  $[\eta]/c_{C_2H_4}$  в изученных условиях мало зависит от температуры и концентрации пропилена.

Стереоизомерный состав и кристалличность полипропилена. В табл. 3 приведены стереоизомерный состав и кристалличность полипропилена, полученного в присутствии  $TiCl_3$  и  $Be(C_2H_5)_2$  при различных температурах опыта. Для сравнения приведены также данные для сокатализатора  $Al(C_2H_5)_3$  при  $70^\circ$ . Фракционирование производили по известной методике [4] обработкой полимера кипящим и холодным гептаном. Кристалличность определяли по ИК-спектрам на двухлучевом приборе ИКС-14 согласно методике [8]. Для расчета использовали полосу кристалличности с частотой  $840 \text{ см}^{-1}$ , а внутренним эталоном толщины служила полоса  $1170 \text{ см}^{-1}$ . Определение кристалличности было проведено в нашей лаборатории Ю. В. Киссиным.

Таблица 3

## Стереоизомерный состав и кристалличность полипропилена, полученного при различных температурах

Сокатализатор	Be ( $C_2H_5)_2$					Al ( $C_2H_5)_3$
	30	40	50	60	70	
Температура, °C						70
Содержание полипропилена, нерастворимого в кипящем гептане (изотактического), %	98,2	98,2	93,6	91,0	—	79,6
Содержание полипропилена, растворимого в кипящем и нерастворимого в холодном гептане (блокполимера), %	0,9	0,3	3,1	7,9	—	12,2
Содержание полипропилена, растворимого в холодном гептане (атактического), %	0,9	1,5	3,3	1,2	3,9	8,2
Кристалличность, %	60,5	61,7	62,7	67,7	69,5	62,6

Из таблицы видно, что стереоизомерный состав полипропилена практически не зависит от температуры полимеризации. Из таблицы также следует, что сокатализатор Be( $C_2H_5)_2$  обладает большим стереоспецифическим действием, чем Al( $C_2H_5)_3$  и другие исследованные в катализе металлорганические соединения [2]. С повышением температуры полимеризации кристалличность полученного продукта несколько возрастает (см. табл. 3).

## Обсуждение полученных результатов

В предыдущем сообщении [5] было показано, что температурная зависимость скорости полимеризации определяется выражением:

$$w = \frac{k_p k_i}{\frac{1}{v} k_p + k_i} S_{TiCl_3} c_0^*, \quad (3)$$

где  $k_p$  — константа скорости роста,  $k_i$  — константа скорости инициирования или внедрения первой молекулы мономера,  $S_{TiCl_3}$  — поверхность катализатора,  $c_0^*$  — общая концентрация активных центров на единице поверхности,  $v$  — коэффициент полимеризации.

Измеренные нами эффективные константы скорости полимеризации, по-видимому, относятся к акту роста полимерной цепи. Можно предположить, что прочности связей этильного радикала и растущей полимерной цепи в каталитическом комплексе близки по величине. В таком случае  $k_p \approx k_i$ . В исследованном интервале температур  $v$  изменялась от 11400 до 1900. Очевидно,  $(1/v)k_p \ll k_i$ , и формула (3) переходит в выражение:

$$w = k_p S_{TiCl_3} c_0^*. \quad (4)$$

Согласно сделанному предположению энергия активации в акте роста полимерной цепи при использовании в качестве сокатализатора Be( $C_2H_5)_2$  на 2600 кал/моль больше, чем в случае Al( $C_2H_5)_3$ . Предъэкспонент ( $A S_{TiCl_3} c_0^*$ ) для первого из названных сокатализаторов больше второго в 45 раз.

Пользуясь температурной зависимостью вязкости полученного полипропилена, определим эффективную энергию активации процесса обрыва растущих полимерных цепей. Как известно, коэффициент полимеризации  $v$  определяется выражением:

$$w_p / w_{обр} = v, \quad (5)$$

где  $w_p$  — скорость роста,  $w_{обр}$  — скорость обрыва.

Поскольку для изучавшейся каталитической системы можно предполагать несколько реакций обрыва пептидов [4], то выражение (5) следует

записать в виде:

$$\frac{k_p c_p^* c_{C_2H_4}}{\sum k_i \text{обр} c_p^* c_{\text{ин}}^\alpha} = v, \quad (6)$$

где  $k_i \text{обр}$  — константа обрыва,  $c_{\text{ин}}$  — концентрация агента обрыва. Возможным случаем реакции обрыва цепей, в котором агентом обрыва является молекула пропилена, на основании полученной экспериментальной зависимости характеристической вязкости полипропилена от величины постоянного давления пропилена, при котором проводили полимеризацию, по-видимому, можно пренебречь. В табл. 2 была приведена отмеченная зависимость  $[\eta]$  от  $p_{C_2H_4}$  при 60 и 30°.

Легко видеть, что в указанном случае обрыва цепей путем переноса цепи мономером не должно было бы быть зависимости  $[\eta]$  от  $p_{C_2H_4}$  или  $c_{C_2H_4}$ :

$$\frac{k_p c_p^* c_{C_2H_4}}{k_{\text{обр}} c_p^* c_{C_2H_4}} = \frac{k_p}{k_{\text{обр}}} = v. \quad (7)$$

В других возможных случаях обрыва растущих полимерных цепей, как видно из формулы (6), должна наблюдаться зависимость характеристической вязкости от давления или концентрации пропилена.

Для указанных случаев обрыва уравнение (6) можно представить в виде:

$$\frac{k_p}{\sum k_i \text{обр} c_{\text{ин}}^\alpha} = \frac{v}{c_{C_2H_4}} = a \left( \frac{[\eta]}{c_{C_2H_4}} \right). \quad (8)$$

В табл. 2 были приведены значения отношений  $([\eta]/c_{C_2H_4})$  при различных температурах опыта. Из данных таблицы следует, что отношение  $[\eta]/c_{C_2H_4}$  практически не зависит от температуры и с точностью до 10% постоянно. Поэтому можно принять, что

$$\frac{k_p}{\sum k_i \text{обр} c_{\text{ин}}^\alpha} \approx \text{const.} \quad (9)$$

Из выражения (10) следует, что либо одна из реакций обрыва является основной, либо несколько реакций обрыва имеют одинаковые энергии активации, равные энергии активации роста цепи, т. е. 16,2 ккал/моль.

Таким образом, эффективная энергия активации процесса обрыва цепей при употреблении в качестве сокатализатора  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  в изученных условиях оказалась равной 16,2 ккал/моль.

Для  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  эффективная энергия активации обрыва цепей близка по значению к энергии активации роста цепей [4], которая для крупнодисперсных образцов  $\text{TiCl}_3$  составляет 14000 кал/моль.

Из результатов данной работы следует, что на свойства стереоспецифического катализатора природа металлорганического соединения оказывает существенное влияние. Это исключает одну из возможных схем формирования катализатора, согласно которой исходное металлорганическое соединение является только алкилирующим средством и активной полагается связь титан — углерод:



Из приведенной схемы следует, что энергетические характеристики (энергии активации роста и обрыва) процесса полимеризации для различных металлорганических соединений, очевидно, должны быть одинаковыми, чего, как было видно, в действительности не наблюдается.

Для объяснения экспериментальных результатов необходимо предположить, что металлорганическое соединение, взаимодействуя с  $\text{TiCl}_3$ , образует каталитический комплекс. Как было показано в предыдущей работе [5], природа алкильной группы металлорганического соединения не оказывает заметного влияния на активность стереоспецифического катализатора после внедрения одного или нескольких звеньев мономера.

Это было объяснено тем, что алкильная группа в процессе роста полимерной цепи удаляется от места активной связи, по которой происходит внедрение молекул мономера.

В отличие от этого, экспериментальные данные настоящей работы довольно очевидно указывают на то, что атом металла металлогорганического соединения входит в состав катализитического комплекса в течение всего процесса роста полимерной цепи. Поэтому, естественно, его природа оказывает значительно большее влияние на скорость полимеризации, молекулярный вес и стереоизомерный состав образовавшегося полипропилена, чем природа алкильной группы.

### Выводы

- Изучалась кинетика полимеризации пропилена в присутствии  $TiCl_3$  и  $Be(C_2H_5)_2$  в температурном интервале  $30-70^\circ$ , при молярном соотношении компонентов катализатора  $Be(C_2H_5)_2:TiCl_3 \approx 3$  и при давлениях пропилена  $220-585$  мм рт. ст. в среде  $n$ -гептана.

- В изученном интервале температур определены константы скорости полимеризации.

- Определена энергия активации реакции полимеризации, которая оказалась равной 16,2 ккал/моль.

- Определена эффективная энергия активации процесса обрыва, которая оказалась равной 16,2 ккал/моль.

- Изучена температурная зависимость стереоизомерного состава и кристалличности полипропилена.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
1 XI 1960

### ЛИТЕРАТУРА

- J. K. Stille, Chem. Revs, 58, 541, 1958.
- G. Natta, J. Polymer Sci., 34, 21, 1959.
- G. Natta, J. Pasquon, E. Giachetti, Angew. Chemie, 69, 213, 1957.
- G. Natta, J. Pasquon, E. Giachetti, Makromolek. Chem., 24, 258, 1957.
- А. П. Фирсов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1161, 1961.
- Г. Браузер, Руководство по препаративной неорганической химии, М., 1956.
- J. Goubeau, B. Rodewald, Z. anorgan. und allgem. Chem., 258, 167, 1949.
- W. Heinzen, J. Polymer Sci., 134, 545 1959.
- Y. G. Chiampa, Chimica e. l'industria, 38, 298, 1956.

### KINETICS AND MECHANISM OF $\alpha$ -OLEFIN POLYMERIZATION OVER COMPLEX CATALYSTS. IV. POLYMERIZATION OF PROPYLENE IN THE PRESENCE OF $TiCl_3+Be(C_2H_5)_2$

*A. P. Firsov, N. D. Sandomirskaya, V. I. Tsvetkova, N. M. Chirkov*

#### Summary

The polymerization of propylene catalyzed by  $\alpha$ - $TiCl_3 + Be(C_2H_5)_2$  has been investigated. The activation energy of the polymerization process was found to be 16200 cal/mole. In the temperature range investigated ( $30-70^\circ$ ) the polymerization rate in the presence of  $Be(C_2H_5)_2$  was higher than in the presence of  $Al(C_2H_5)_3$ . The effective activation energy of the termination reactions was determined to be 16200 cal/mole. The temperature dependence of the stereoisomeric composition and of the crystallinity of polypropylene has been determined.