

УДК 541.64+678.742

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА
В ПРИСУТСТВИИ СТИРОЛА НА СИСТЕМЕ $\alpha\text{-TiCl}_3 + \text{AlR}_3$**

K. C. Минскер, Р. П. Черновская, А. С. Захарова

Недавно нами сообщались результаты первого изучения процесса сополимеризации пропилена со стиролом в присутствии гетерогенной катализитической системы Циглера-Натта на основе $\alpha\text{-TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [1]. Было показано, что в начальной стадии процесса полимеризуется практически только пропилен с аномально высокой скоростью.

Целью настоящей работы явилось изучение кинетики начальной стадии процесса полимеризации пропилена в присутствии стирола с применением катализитических систем $\text{TiCl}_3(\text{Al}) + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{TiCl}_3(\text{Al}) + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. Одновременно изучалось влияние этильного и изобутильного радикалов, содержащихся в гомогенном компоненте комплексного катализатора, на ход процесса сополимеризации.

Опыты проводили по методике, описанной в предыдущей работе [1]. Использовали пропан-пропиленовую фракцию, с содержанием пропилена до 85 %, и стирол, прошедший обработку по прописи [2]. В качестве растворителя применяли бензиновую фракцию углеводородов с т. кип. 96—102°, предварительно обработанную олеумом, серной кислотой, 10%-ным раствором NaOH , водой и перегнанную над металлическим натрием.

Опыты, поставленные в статических условиях, показали, что скорость связывания пропилена изменялась по мономолекулярному закону для

Таблица 1

Зависимость скорости связывания пропилена от природы сокатализатора при различных температурах в среде бензина со стиролом или без него

(Пропилен 150 г, концентрация $\text{TiCl}_3 = 0,055$ моль/л)

Темпера- тура, °C	Сокатализатор							
	триэтилалюминий (0,26 моль/л — 35 мл)				триизобутилалюминий (0,26 моль/л — 60 мл)			
	бензин (965 мл)	стирол (290 мл) + + бензин (675 мл)	$k_{\text{H}} \cdot 10^3$	$k_{\text{прив}} \cdot 10^3$	бензин (940 мл)	стирол (290 мл) + + бензин (650 мл)	$k_{\text{H}} \cdot 10^3$	$k_{\text{прив}} \cdot 10^3$
60	76,2	14,2	—	—	—	—	26,5	4,7
52	—	—	152,0	26,9	13,0	2,5	—	—
50	—	—	111,0	20,8	—	—	—	—
45	27,0	5,0	92,0	17,4	11,4	2,1	10,3	1,9
40	—	—	54,0	9,4	—	—	—	—
30	8,6	1,6	21,2	3,8	3,6	0,7	4,4	0,8
$E_{\text{акт}},$ ккал/моль	14,5		16,5		13,5		13,5	

всех исследованных систем, вплоть до степени превращения пропилена, порядка 70—90 %. На рис. 1 представлены полулогарифмические аноморфозы типичных экспериментальных кинетических кривых превращения пропилена при различных температурах в присутствии стирола или без него, рассчитанные по уравнению (20) работы [3]. Величины констант наблюдавших скоростей расхода пропилена (k_h) представлены в табл. 1. Там же даны значения приведенных констант скоростей, рассчитанных по уравнению (33) работы [3].

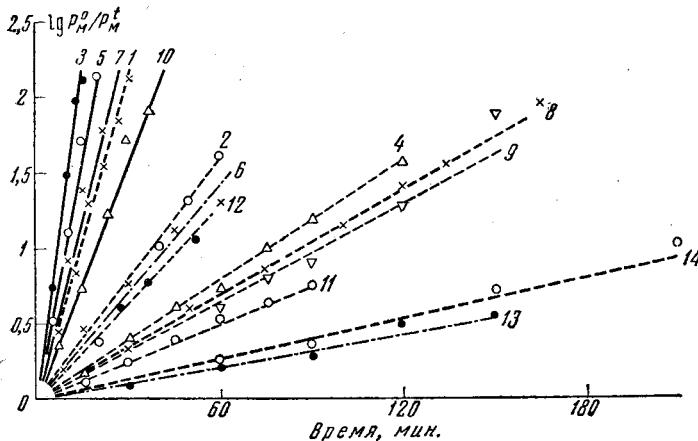


Рис. 1. Полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых превращения пропилена при различных температурах в соответствии с уравнением (20) [3]

Пропилен 150 г, концентрация $TiCl_3 = 0,055$ моль/л, концентрация $AlR_3 = 0,26$ моль/л. В присутствии $Al(C_2H_5)_3$, Бензин (965 мл): 1 — 60°; 6 — 45°; 11 — 30°; смесь бензина (675 мл) и стирола (290 мл): 3 — 52°; 5 — 50°; 7 — 45°; 10 — 40°; 12 — 30°.

В присутствии $Al(изо-C_4H_9)_3$. Бензин (640 мл): 4 — 52°; 8 — 45°; 13 — 30°; смесь бензина (650 мл) и стирола (290 мл): 2 — 60°; 9 — 45°; 14 — 30°.

Величина приведенной константы ($k_{\text{прив}}$) скорости полимеризации пропилена, рассчитанная в размерности $\text{л}/\text{мин} \cdot \text{г} TiCl_3$ при 70° для системы $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$, составляла 30 $\text{л}/\text{мин} \cdot \text{г} TiCl_3$, а для системы $TiCl_3 + Al(изо-C_4H_9)_3$ 10 $\text{л}/\text{мин} \cdot \text{г} TiCl_3$.

Изменение скорости расхода пропилена в зависимости от температуры в среде бензина со стиролом или без него удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса. Эффективные энергии активации процесса полимеризации пропилена, как показано в табл. 1, оказались равными $14,0 \pm 0,5$ ккал/моль. Значения энергии активации, полученные в настоящей работе, близки к значениям энергии активации процесса стереоспецифической полимеризации пропилена, указанным в [4—6]. Исключение представляет случай полимеризации пропилена в среде бензина со стиролом в присутствии каталитической системы $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$, где наряду с увеличением скорости связывания пропилена отмечено повышение эффективной энергии активации (16,5 ккал/моль). При этом состав продукта, получаемого во всех случаях, в первоначальный период (за 1—1,5 часа) соответствовал молярному соотношению пропилена к стиролу ≥ 15 (табл. 2).

При использовании каталитической системы $TiCl_3 + Al(изо-C_4H_9)_3$ эффект увеличения скорости связывания пропилена в присутствии стирола практически не наблюдался (табл. 1, рис. 1). При этом состав полимерного продукта реакции сополимеризации пропилена со стиролом в случае $TiCl_3 + Al(изо-C_4H_9)_3$ отличался от продукта реакции, полученного на $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ (табл. 2), а скорость связывания

Таблица 2

Влияние природы сокатализатора, температуры и времени процесса на выход и свойства продукта совместной полимеризации пропилена и стирола

(Стирол 290 мл; пропилен 150 г; бензин 675 мл в случае $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, и 650 мл в случае $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$; концентрация $\text{TiCl}_3 = 0,055 \text{ моль/л}$; концентрация $\text{AlR}_3 = 0,26 \text{ моль/л}$)

Алюминийалкил	Температура процесса, °C	Время процесса, часы	Выход продукта, г/г TiCl_3	Молярное соотношение звеньев пропилен : стирол в полимерном продукте	Предельное число вязкости в растворе в о-ксиоле при 120°	Интервал плавления полимерного продукта, °C	Содержание фракции, отмываемой <i>n</i> -гептаном при 40°, %
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	60	1,0	15	20,2	—	165—170	—
То же	60	1,5	17	15	1,92	145—170	3
$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$	60	1,5	12,5	8	1,66	145—165	10
То же	60	3,5	27,4	3,2	2,16	155—170	15
» »	60	5	28	3,0	2,05	155—165	14,5
» »	60	16	27,1	2,7	2,34	160—185	18,6
» »	52	4	15,8	5,0	1,7	155—180	15
» »	45	5	14,8	5,4	2,0	155—170	14
» »	30	5	14,8	13,6	2,8	155—170	14,5

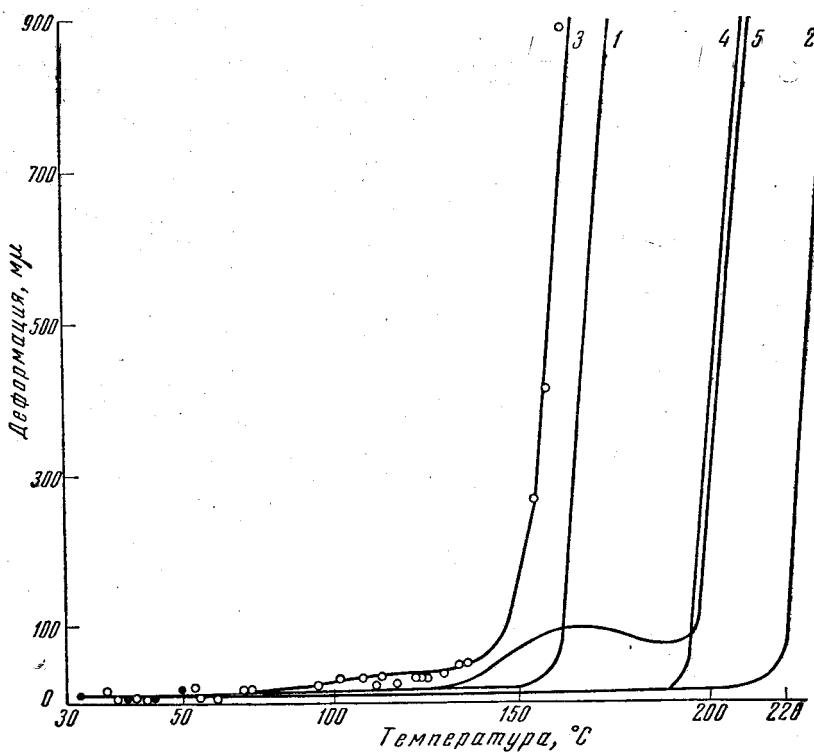


Рис. 2. Термомеханические характеристики:

1 — полипропилен; 2 — полистирол; 3 — продукт сополимеризации пропилена и стирола в присутствии $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, молярное соотношение пропилен : стирол = 3,2 : 1; 4 — продукт сополимеризации пропилена и стирола в присутствии $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; молярное соотношение пропилен : стирол = 2,7 : 1; 5 — механическая смесь полипропилена и полистирола, молярное соотношение пропилен : стирол = 3 : 1

пропилена при замене этильного радикала на изобутильный в гомогенной компоненте катализатора снижалась. Подобный эффект влияния размера радикала на активность комплексного катализатора Циглера-Натта при гомополимеризации пропилена отмечался и ранее [4].

Сополимеризация стирола с пропиленом в присутствии $TiCl_3$ и $Al(iso-C_4H_9)_3$ была изучена нами более подробно. Как следует из табл. 2, с повышением температуры увеличивался выход полимерного продукта на единицу катализатора, при этом в нем значительно увеличивалось содержание стирола.

Фракционирование продуктов реакции, полученных при различных температурах, не показало увеличения содержания атактической фракции с повышением температуры. Это говорит о том, что продукт реакции скорее всего представлял сополимер с более или менее регулярным чередованием мономерных звеньев. Но, отличаясь по молярному соотношению пропилен и стирола от полимерного продукта, описанного в предыдущем сообщении [1], он имел значительно более низкую температуру текучести (рис. 2). Следовательно, при повышении температуры реакции облегчалось вовлечение стирола в полимеризационный процесс с образованием сополимерного продукта. Вероятностное распределение мономерных звеньев в макромолекуле сополимера обычно приводит к частичной аморфизации кристаллических структур и некоторому снижению температуры размягчения [7]. В табл. 2 также представлены типичные результаты опытов по сополимеризации пропилен и стирола при 60° в зависимости от времени реакции. Видно, что в начальной стадии процесса выход растет с одновременным падением молярного соотношения пропилен : стирол в полимерном продукте, причем в начальной стадии процесса, как и в ранее описанном случае [1], преимущественно реагировал пропилен.

Особенностью процесса сополимеризации стирола с пропиленом в присутствии $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ являлась возможность регулирования состава полимерного продукта и его физико-механических свойств способом подачи пропилена в реакционный объем [1]. Подобный эффект, но менее ярко выраженный, наблюдался и при использовании катализитической системы $TiCl_3 + Al(iso-C_4H_9)_3$. Так, при проведении сополимеризации при 60° и при одновременной загрузке мономеров, за 1,5 часа молярное соотношение пропилен : стирол в полимерном продукте соответственно было 7—9, а за 3,5 часа — 3—3,5. При подаче пропилена в реактор порциями с сохранением суммарного давления газа 4 ± 1 atm, за 5,5 часа молярное соотношение пропилен : стирол в полимерном продукте равнялось 6—7, а в аналогичных условиях, но с интервалом 20 и 60 мин. после падения давления газа в реакторе до 3 atm, это соотношение понижалось до 4,5—5,5 и 2,5—3 соответственно.

Отличие предполагаемых блок-сополимеров, полученных в настоящей работе, от аналогичных продуктов, описанных в работе [1], может заключаться лишь в том, что в первом случае полипропиленовые блоки содержат в своем составе большее количество стирольных звеньев. Таким образом, повышение температуры размягчения полимерного продукта, представляющего собой предполагаемый блок-сополимер, должно быть обязано присутствию стереорегулярных полистирольных блоков, величина которых больше величины полистирольного сегмента.

До сих пор при рассмотрении механизма гетерогенной стереоспецифической полимеризации, протекающей в присутствии металлалкилов, не акцентировалось внимание на том, по одной или одновременно по нескольким связям металл-углерод одной молекулы металлалкила растет полимерная цепь. Литературные данные о влиянии размера и структуры алкильного радикала в гомогенном компоненте комплексного катализатора на скорость полимеризации [4, 8] и на стереоизомерный состав продуктов реакции [9, 10], вместе с нашими данными о влиянии природы алкила в триалкилалюминии на скорость связывания пропилен и на состав полимерного продукта, позволяют полагать, что рост полимерных цепей при стереоспецифической полимеризации на гетерогенных комплексных катализаторах имеет место по одной из трех связей металл — углерод.

Недавно при изучении сополимеризации этилена с пропиленом было

выдвинуто мнение [11], что природа активного центра комплексного катализатора Циглера главным образом зависит от природы переходного металла, а не от типа восстанавливающего агента. Был сделан вывод, что не обязательно существование бимолекулярного комплекса, полученного на основе $TiCl_3 + AlR_3$. Данные, полученные в предыдущей [1] и настоящей работе при исследовании процесса сополимеризации пропилена со стиролом, с очевидностью показали, что важную роль на стадии инициирования и роста полимерной цепи играют как гетерогенная (соединение переходного металла), так и гомогенная (восстанавливающий агент) компоненты комплексного катализатора типа Циглера — Натта.

Авторы выражают благодарность Г. А. Разуваеву за ценные указания в работе и обсуждение полученных результатов.

Выводы

1. Изучена сополимеризация пропилена со стиролом на катализитической системе $TiCl_3 + Al(iso-C_4H_9)_3$.

2. Показано, что в статических условиях скорость связывания пропилена изменяется по моломолекулярному закону вплоть до глубокой степени превращения его. Аналогичная зависимость наблюдалась и при сополимеризации пропилена со стиролом с использованием триэтилалюминия.

3. Структура алкильного радикала в гомогенной компоненте катализатора влияет на константу брутто-скорости связывания пропилена и на состав получаемого полимерного продукта.

4. Важную роль на стадии инициирования и роста цепи в процессах полимеризации играют как гомогенная, так и гетерогенная компоненты комплексного катализатора.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
20 III 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Р а з у в а е в, К. С. М и н с к е р, И. З. Ш а п и р о, Высокомолек. соед., 4, 1833, 1962.
2. Сб.: Мономеры, т. 2, Изд. ин. лит., 1953 г., стр. 175.
3. В. И. Ц в е т к о в а, О. Н. П и р о г о в, Д. М. Л и с и ц и н, Н. М. Ч и р к о в, Высокомолек. соед., 3, 582, 1961.
4. А. П. Ф и р с о в, В. И. Ц в е т к о в а, Н. М. Ч и р к о в, Высокомолек. соед., 3, 1161, 1961.
5. G. Natta, J. Pasquon, E. Giachetti, Angew. Chem., 69, 213, 1957.
6. G. Natta, J. Polymer Sci., 34, 21, 1959.
7. G. Natta, G. Mazzanti, J. Polymer Sci., 51, 429, 1961.
8. G. M. Burnett, J. T. Tait, Polymer, 1, 151, 1960.
9. G. Natta, J. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti, J. Polymer Sci., 51, 387, 1961.
10. N. G. G e y l o r d, H. F. M a r g k, Linear and Stereoregular Addition Polymers, Intersci. Publ., Inc., N.—Y., 1959.
11. W. L. Carrick, F. J. Karal, G. L. Karapinka, J. J. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1502, 1960.

KINETICS AND MECHANISM OF THE α - $TiCl_3 + AlR_3$ CATALYZED POLYMERIZATION OF PROPYLENE IN THE PRESENCE OF STYRENE

K. S. Minsker, R. P. Chernovskaya, A. S. Zakharova

Summary

The copolymerization of propylene and styrene in the presence of the catalytic system $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ or $Al(iso-C_4H_9)_3$ obeys the monomolecular law with respect to polypropylene. The apparent activation energy of the propylene reaction was found to be 14.0 ± 0.5 kcal/mole, excepting the case of triethylaluminum in the presence of styrene, when the value was 16.5 kcal/mole. The composition of the polymeric products and the rate constant of propylene binding depend upon the structure of the alkyl radical in the homogeneous component of the complex catalyst.