

678.742

СИНТЕЗ И КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
ПОЛИ- $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ НА КОМПЛЕКСНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ

I. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ  
СИСТЕМЫ  $TiCl_4$  И  $Al(изо-C_4H_9)_2Cl$

О. Н. Пирогов, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков

Из литературных данных известно, что  $\alpha$ -олефины в присутствии целого ряда комплексных металлоорганических катализаторов ( $NiCl_2$  и  $CoCl_2$  с  $AlR_3$ ) полимеризуются до жидких углеводородов. Этилен в присутствии только алюминийалкилов при  $200^\circ$  и давлении 100 *атм* образует широкий набор жидких углеводородов самого разнообразного строения. Пропилен в этих же условиях в основном димеризуется [1—3].

В литературе отсутствуют какие-либо данные о кинетике полимеризации пропилена на каталитической системе  $TiCl_4$  и  $Al(изо-C_4H_9)_2Cl$  и о составе и строении продуктов полимеризации. Известно только, что этилен полимеризуется на этой системе, образуя пластик с характерической вязкостью 2—3 [4]. Целью данной работы было изучение кинетики полимеризации пропилена на этой системе и анализ продуктов реакции.

Нами установлено, что при  $80$ — $100^\circ$  на этой каталитической системе пропилен полимеризуется до жидких продуктов.

Экспериментальная часть

Полимеризацию пропилена производили в жидких пропан-пропиленовых смесях с концентрацией пропилена 66—91%. Пропилен получали дегидратацией изопропилового спирта. Газ перед реакцией пропускали через шесть колонок емкостью 2 л каждая с  $Al_2O_3$  и через две колонки с активированным углем. На лабораторной ректификационной колонке пропилен ректифицировали до 99,95%. Количество примесей ( $H_2$ , углеводороды  $C_2$ ,  $C_3$  и  $C_4$ ) контролировали хроматографом. Концентрация пропана в газе не превышала 0,03—0,04%, углеводородов  $C_2$  — 0,01—0,02%. Хроматографический анализ показывал отсутствие в газе  $H_2$  и углеводородов  $C_4$ . Пропан, необходимый для создания смеси нужной концентрации, получали ректификацией 90%-ной (по пропану) пропан-пропиленовой фракции. Концентрация углеводородов  $C_2$  в пропане не превышала 0,01%. Количество серосодержащих соединений (в пересчете на элементарную серу) было не более  $5\text{ мг S/м}^3$  газа. От влаги газ очищали в циркуляционной осушительной системе над металлическим натрием. Дозированные количества  $TiCl_4$  и 90%-ного раствора  $Al(изо-C_4H_9)_2Cl$  (АИБХ) в бензине вносили в реактор в запаянных стеклянных ампулах, которые разбивали при пуске мешалки. Момент пуска мешалки принимали за начало реакции. В опытах № 5, 6 и 7 применяли 10%-ный раствор АИБХ в *n*-гептане. В этом случае раствор АИБХ подавали в реактор с помощью металлического дозатора. Объем *n*-гептана, вносимого в реактор вместе с катализатором, не превышал 10 мл.

Опыты по полимеризации пропилена проводили в установке высокого давления, снабженной бесзальниковой мешалкой с диффузором. Мешалка приводилась в движение трехфазным электродвигателем с экранирующей гильзой из нержавеющей стали 1X18Н9Т, расположенной между статором и ротором.

Скорость вращения мешалки 1400 об/мин. Реактор емкостью 1,5 л рассчитан на рабочее давление 150 *атм*, что позволяет проводить опыты с пропиленом при темпе-

ратурах выше критической. Нагревание реактора до температуры опыта и тепловым во время реакции производили при помощи термостата. Колебания температуры в зоне реакции не превышали  $\pm 0,5^\circ$ .

Реактор перед опытом откачивали форвакуумным насосом, прогревали до  $100-150^\circ$  и затем продували пропан-пропиленом. Пропан-пропилен вымораживали в реактор из баллона емкостью 0,85 л. Количество газа в реакторе определяли по разности веса баллона до и после вымораживания. Степень заполнения реактора жидким газом не превышала 0,8 общего объема. Скорость реакции контролировали по изменению концентрации пропилена в газовой фазе. Необходимо отметить, что давление в ходе реакции не оставалось постоянным (не соответствовало насыщенной упругости пара пропан-пропилена), так как образующиеся жидкие углеводороды хорошо растворяют пропан-пропилен. В опыте № 3 с 86%-ным пропиленом начальное давление было 34,8 *ати*, а при степенях превращения  $\alpha = 25, 53$  и 91% давление соответственно равнялось 34,1, 27,4 и 17 *ати*.

Очевидно, что концентрации пропилена в газовой фазе и жидкой были различны. Эта разница должна быть тем больше, чем больше степень превращения  $\alpha$ . Степени превращения  $\alpha$ , рассчитанные по результатам анализа из газовой фазы и по материальному балансу, в конце опыта отличаются между собой на 10—15%. Такое сравнительно небольшое расхождение может объясняться практически одинаковой растворимостью пропана и пропилена в продуктах реакции.

Степень превращения  $\alpha$  рассчитывали по формуле  $\alpha = (1 - (\beta/\beta_0))/(1 - \beta)$  [5], где  $\beta$  — текущая концентрация пропилена,  $\beta_0$  — исходная концентрация пропилена. Растворимость пропана и пропилена в жидких продуктах реакции нами не изучалась. Для точных кинетических расчетов для всех глубин превращения необходимо учитывать разницу в растворимости этих газов и вводить поправку на изменение объема жидкой фазы.

Катализатор отмывали из продуктов реакции метиловым спиртом или водой. Фракционирование полученного жидкого полимера производили на ректификационной колонке с насадкой в вакууме. Давление в колонке не превышало 1—1,5 *мм*, температура куба  $270^\circ$ .

Молекулярный вес полученного продукта и его фракций определяли методом криоскопии, а количество двойных связей — методом бромных чисел. С помощью ИК-спектроскопии определяли типы двойных связей и их относительное количество.

Таблица 1

Полимеризация пропилена

Опыт, №	Температура, $^\circ\text{C}$	Взято, г		Молярное соотношение АИБХ:TiCl <sub>4</sub>	Количество газа, г	Содержание пропилена, %	Получено полимера, г	Степень превращения, %	Средний мол. вес продукта
		АИБХ	TiCl <sub>4</sub>						
1	60	1,95	1,8	1,17	352	91,5	300	93	1700
2	80	1,5	2,1	0,77	448	78	242	69,5	412
3	80	0,65	2,01	0,35	494	86,6	73	17	270
4	80	1,14	1,89	0,65	393	82,7	299	92	390
5	90	1,51	3,7	0,44	432	63,5	223	81,5	380
6	90	0,55	0,93	0,64	410	75,6	240	77,5	400
7	100	0,4	0,35	1,12	295	99,95	80	27	340
8	80	0,71	0,45	—	366	66,3	74	30,4	458

В табл. 1 приведены результаты опытов по полимеризации пропилена при 60, 80, 90 и  $100^\circ$  и начальном давлении 23, 34,8, 42 и 58 *ати*. Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что средний молекулярный вес полимеров сильно уменьшается с повышением температуры от 60 до  $100^\circ$ . Молекулярные веса полимеров, полученных при 60 и  $100^\circ$  при одном и том же соотношении  $\Delta = \text{АИБХ} : \text{TiCl}_4$ , соответственно равны 1700 и 340. Молярное соотношение  $\Delta = \text{АИБХ} : \text{TiCl}_4$  оказывает существенное влияние на молекулярный вес продукта и скорость реакции. Молекулярный вес полимеров, полученных при  $80^\circ$ , возрастает с увеличением отношения  $\Delta$ ; при  $\Delta = 0,77$  средний молекулярный вес полимера 412, а при  $\Delta = 0,35-270$ .

Полимеры с молекулярным весом до 400—600 — легкоподвижные жидкости с малой вязкостью. Полимер с молекулярным весом 1700 — густое вязкое масло.

Следует отметить, что полиэтилен с молекулярным весом 252 при комнатной температуре — твердое вещество.

Константа скорости реакции, рассчитанная по мономолекулярному закону для опыта № 2 с  $\Delta = 0,77$ , оказалась равной  $4,97 \cdot 10^{-3}$  л/мин. [5], а для опыта № 3 с  $\Delta = 0,35$  только  $0,78 \cdot 10^{-3}$  л/мин. Таким образом, при изменении отношения  $\Delta$  вдвое константа скорости реакции изменяется

в ~ 6 раз. Такое резкое увеличение константы скорости сказывается только примерно в этих пределах изменения молярного соотношения Δ.

Необходимо отметить, что приведенная выше размерность константы условна, так как не учитывается зависимость константы скорости от количества АИБХ, но для выяснения зависимости константы от количества АИБХ можно пользоваться этим методом расчета.

Из рис. 1 видно, что мономолекулярный закон выполняется до больших степеней превращения порядка 70—80%. Этот факт указывает на стабильность каталитической системы во времени. Из полученных жидких полимеров удалось выделить фракции с коэффициентом полимеризации, примерно равным 3—6. Данные о фракционном составе приведены в табл. 2.

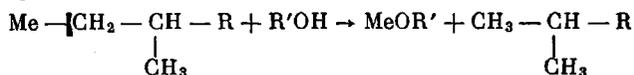
Таблица 2

Состав полипропилена

Опыт, №	Мол. вес	Коэффициент полимеризации	Содержание непредельных углеводородов, %	Содержание фракции, вес. %
1	1700	40	98	Не фракционирован
2	425*	10	100	100
	135	3,2	104,3	5,5
	172	4,1	101	11,2
	225	5,36	98,8	6,2
	250	5,95	95,9	12,8
	608	14,4	106,7	64,8
3	270*	6,44	100,2	100
	128	3,06	100	5
	172	4,1	104	7
	280	6,67	94	88
4	390*	9,3	103	100
	124,4	2,95	102,1	5,8
	460	11	98,5	94,2
5	380	9,1	100,56	100
	231	5,5	102,5	7,9
	290	6,9	98,5	8,2
	550	13,1	100,5	83,9
6	378	9,8	93	100
	125	3,1	96,5	8
	164	3,9	107,2	12,8
	412	9,8	101	79
7	340	8,1	99,5	100
	129	3,07	101	4
	170	4,06	97,6	1,5
	360	8,54	99,1	89,5
8	450**	10,7	98,8	100
	239	5,7	100,1	6
	490	11,7	102	94

\* Средний мол. вес продукта полимеризации. \*\* Средний мол. вес продукта полимеризации (полимер получен на  $TiCl_3$ ).

Присутствие димеров можно было определить только с помощью хроматографа, так как количество их в продукте полимеризации очень мало. Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что полученные продукты практически на 100% являются олефинами. Парафины в этом случае могут образовываться только при разложении каталитического комплекса с растущей цепочкой водой или спиртом:



Количество АИБХ в наших опытах не превышало  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  моля, а вес полученного продукта полимеризации равнялся 240—300 г, т. е.

0,8—0,9 моля (по среднему мол. весу). Таким образом, количество образующихся при отмывке парафинов было мало и идентифицировать их не удалось.

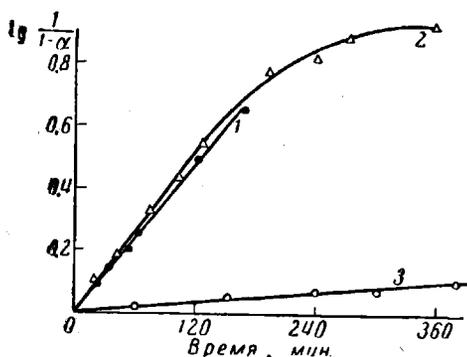


Рис. 1. Полулогарифмическая анаморфоза кинетических кривых:

1 — 448 г 78%-ного  $C_3H_6$ ; 2,1 г  $TiCl_4$ ; 1,5 АИБХ; АИБХ:  $TiCl_4 = 0,77$ ;  $80^\circ$ ;  $k = 4,97 \cdot 10^{-3} \text{ л/г} \cdot \text{мин}$ ; 2 — 393 г 82,7%-ного  $C_3H_6$ ; 1,89 г  $TiCl_4$ ; 1,14 г АИБХ; АИБХ:  $TiCl_4 = 0,65$ ;  $80^\circ$ ;  $k = 5,27 \cdot 10^{-3} \text{ л/г} \cdot \text{мин}$ ; 3 — 494 г 86,6%-ного  $C_3H_6$ ; 2,01 г  $TiCl_4$ ; 0,65 г АИБХ; АИБХ:  $TiCl_4 = 0,35$ ;  $80^\circ$ ;  $k = 0,78 \cdot 10^{-3} \text{ л/г} \cdot \text{мин}$

Небольшие ошибки в определении содержания непредельных углеводородов в некоторых опытах объясняются ошибками противоположного знака при измерении молекулярных весов методом криоскопии и при определении содержания непредельных углеводородов методом бромных чисел.

В опыте № 6 вместо  $TiCl_4$  был использован  $TiCl_3$  и АИБХ. В этом случае также получают жидкие продукты. Таким образом, можно считать АИБХ ответственным за аномальную полимеризацию пропилена.

### Инфракрасные спектры низкомолекулярного полипропилена.

#### Дискуссия

В литературе до сих пор не было данных о ИК-спектрах низкомолекулярного полипропилена. Некоторые сведения о спектрах некристаллических фракций полипропилена есть у Тобина [6] и Коабе [7], снимавших ИК-спектры маслообразных продуктов и расплавов полипропилена. Мы снимали ИК-спектр жидкого полипропилена на приборе ИКС-14 с призмой из  $NaCl$  в кюветах толщиной 50 и 100  $\mu$ . Характерный спектр одной из фракций (опыт № 2, фракция 3) приведен на рис. 2. Полосы  $1450$  и  $1370 \text{ см}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям  $CH_2$ - и  $CH_3$ -групп. Скелетные колебания в разветвленных цепях определяют появление полосы  $1140 \text{ см}^{-1}$  [8].

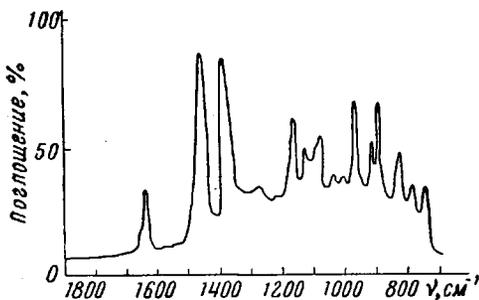
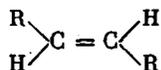
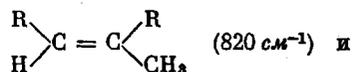
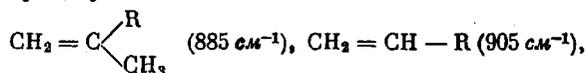


Рис. 2. ИК-спектр низкомолекулярного полипропилена

Метильные группы полимера ответственны за полосы  $1060 \text{ см}^{-1}$  (матричные колебания) [8] и  $960 \text{ см}^{-1}$ , причем последняя полоса характерна только для спектров полипропилена и, по мнению Тобина [6], связана с колебаниями метильной группы, присоединенной к третичному атому углерода.

Полоса  $1640 \text{ см}^{-1}$  средней интенсивности указывает на присутствие в полимере значительных количеств двойных связей. О характере этих связей можно судить по полосам в области  $1000\text{—}800 \text{ см}^{-1}$ . В исследуемых

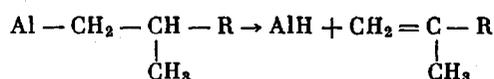
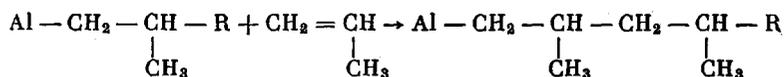
полимерах присутствуют связи



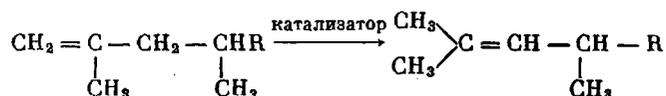
*транс*-конфигурации (960  $\text{см}^{-1}$ ). Идентификация последних связей затруднена из-за наложения полосы колебания углеводородного скелета полимера и присутствие двойных связей этого типа строго показано только в полимере, полученном в опыте № 2, фракция 1. В этой фракции отношение оптических плотностей полос 960 и 1140  $\text{см}^{-1}$  равно 2,4, в то время как в других фракциях и в кристаллическом полипропилене это отношение колеблется в пределах от 1,2 до 1,0. Так как интенсивность полосы 1140  $\text{см}^{-1}$  приблизительно зависит только от числа мономерных единиц в молекуле, то можно считать, что в исследуемой фракции присутствует внутренняя *транс*-ненасыщенность, поглощающая в области 960  $\text{см}^{-1}$ . Отношение оптических плотностей полос 820 и 885  $\text{см}^{-1}$  приблизительно постоянно для всех исследуемых фракций и равно 0,25–0,2, за исключением полимера, полученного на  $\text{TiCl}_3$ , где оно менее 0,1. С учетом различия в коэффициентах поглощения этих полос ( $12 \cdot 10^4$  для  $\text{CH}_2 = \begin{array}{l} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$  и  $4 \cdot 10^4$  для  $\begin{array}{l} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} = \begin{array}{l} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ) [9] соотношение количества этих двойных связей в полимерах  $\sim 0,6$ – $0,8$ . Винильное ненасыщение (905  $\text{см}^{-1}$ ) обнаружено нами только в опытах № 1 и 2 (фракции 2 и 3) и № 5 и составляет 0,2–0,25 от винилиденового ненасыщения.

Расчет коэффициентов поглощения винилиденовых связей показал, что закон Ламберта—Беера в этом случае приблизительно соблюдается лишь для самых легких олефинов, в интервале углеводородов  $\text{C}_9$  —  $\text{C}_{15}$ .

Согласно схеме полимеризации, предложенной Натта, присоединение молекул пропилена к растущей цепи происходит в положении «голова к хвосту», так что метильная группа направлена от атома Al. В условиях получения жидкого полипропилена имеют место преимущественно два типа обрыва: спонтанное отделение полимерной цепи с образованием алюминий-гидрида и перенос цепи к мономеру. В обоих этих случаях по схеме Натта на конце полимерной цепочки образуется винилиденовая двойная связь

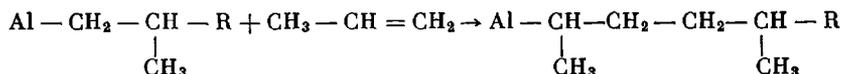


Однако в дальнейшем образующийся олефин-аналог изобутилена может вступать во взаимодействие с комплексным катализатором [3]. При этом вследствие реакций гидридного перехода будет образовываться олефин с внутренней двойной связью



Это соединение поглощает в области  $820\text{ см}^{-1}$ . За время реакции изомеризуется  $\sim 30\text{--}40\%$  получающегося  $\alpha$ -олефина, а в случае  $\text{TiCl}_3$  — только  $15\%$ . Подобное явление описано в литературе [10], а также наблюдалось одним из нас в полимерах 1,5-гексадиена.

По нашему мнению, каталитическая система  $\text{TiCl}_4$  — АИБХ при высоких температурах резко снижает свое стереоспецифическое действие и при этом возрастает возможность присоединения «голова к голове»:



Продолжение цепи в получившемся соединении из-за стерических препятствий затруднено и соединение отрывается от каталитического комплекса. При этом атом водорода отходит либо от метильной, либо от ближайшей метиленовой группы и образуются винильная или внутренняя связи, поглощающие в областях  $905$  и  $960\text{ см}^{-1}$ . Незначительные количества обнаруженных винильных связей отчасти объясняются энергетическими препятствиями при присоединении «голова к голове», а отчасти тем, что образующиеся винильные олефины активны в процессах полимеризации с пониженными по сравнению с пропиленом константами скорости.

#### Выводы

1. При полимеризации пропилена на каталитических системах  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}-\text{TiCl}_4$  и  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}-\text{TiCl}_3$  в температурном интервале  $60\text{--}100^\circ$  образуются жидкие низкомолекулярные полимеры.

2. Молекулярный вес полученных полимеров зависит от температуры полимеризации и отношения  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} : \text{TiCl}_4$ .

3. Выделены фракции полимера со степенью полимеризации, примерно равной 3, 4, 5, 6, 7 и т. д.

4. Полученные полимеры являются  $100\%$ -ными олефинами, по данным ИК-спектроскопии содержащими группы  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})_2$  и  $\text{RHC}=\text{C}(\text{R})_2$  в соотношении  $\sim 5 : 1$ , а также незначительные количества винильных двойных связей.

5. Обсуждены возможные механизмы образования найденных двойных связей.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
4 X 1961

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ziegler, *Angew. Chemie*, **68**, 721, 1956.
2. K. Ziegler, *Angew. Chemie*, **72**, 829, 1960.
3. K. Ziegler, *Angew. Chemie*, **64**, 323, 1952.
4. H. Røh, L. Kreider, M. Frederick, W. Beeers, *J. Polymer Sci.*, **34**, 127, 1959.
5. В. И. Цветкова, О. Н. Пирогов, Д. М. Лисицин, Н. М. Чирков, *Высокомолек. соед.*, **3**, 585, 1961.
6. M. Tobin, *J. Phys. Chem.*, **64**, 216, 1960.
7. K. Abe, K. Yanagisawa, *J. Polymer Sci.*, **36**, 536, 1959.
8. K. Sheppard, G. Simpson, *Quart. Rev.*, **7**, 19, 1953.
9. A. McMurry, V. Thornton, *Analyt. Chem.*, **24**, 318, 1952.
10. C. S. Marvel, W. Garrison, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4737, 1959.

#### SYNTHESIS AND FORMATION KINETICS OF LOW MOLECULAR

#### $\alpha$ -OLEFINS ON COMPLEX ORGANOMETALLIC CATALYSTS.

#### I. POLYMERIZATION OF PROPYLENE IN THE PRESENCE

#### OF THE CATALYTIC SYSTEM $\text{TiCl}_4$ AND $\text{Al}(\text{iso-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$

O. N. Ptogov, Yu. V. Kissin, N. M. Chirkov

#### Summary

The polymerization of propylene over the systems  $\text{Al}(\text{iso-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}-\text{TiCl}_4$  and  $\text{Al}(\text{iso-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}-\text{TiCl}_3$  gives liquid polymers containing double bonds  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})_2$  and  $\text{RHC}=\text{C}(\text{R})_2$ . Fractions have been isolated with the degree of polymerization 3, 4, 5, 6, 7, etc. The mechanism of double bond formation in the polymer has been discussed.