

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

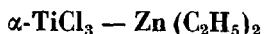
## СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1964

УДК 541.64+66.095.264+678.74

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ



#### I. СКОРОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СТЕРЕОИЗОМЕРНЫЙ СОСТАВ ОБРАЗОВАВШЕГОСЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА

*А. П. Фирсов, Б. Н. Каипоров, Н. М. Чирков*

В литературе отсутствуют какие-либо сведения о кинетике полимеризации пропилена в системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . В то же время изучение указанного процесса представляет значительный теоретический интерес. Дело в том, что сопоставление свойств этой катализитической системы со свойствами ранее изученных катализитических систем  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  [1, 2] и  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  [3, 4] позволяет выяснить влияние природы

металла металлоорганического компонента катализатора на кинетику стереоспецифической полимеризации пропилена.

#### Методика работы

В опытах использовали  $\alpha$ -модификацию треххлористого титана, полученного по первому из способов, приводимых в руководстве Брауэра [5].

Перегнанный диэтиллинк имел высокую степень чистоты (97%). Растворителем служил спектроскопически чи-

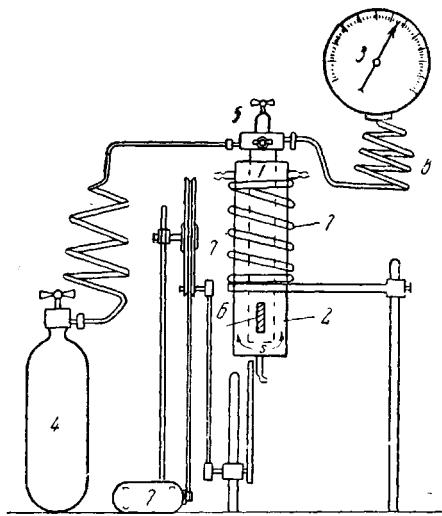


Рис. 1. Общая схема металлической установки:

1 — латунный реактор объемом 70 мл с вытесняющимися дном, 2 — металлический кожух для терmostатирования реактора, 3 — манометр для измерения расхода пропилена на полимеризацию, 4 — баллон с пропиленом, 5 — двуххрановый вентиль, соединяющий реактор с баллоном (4) и манометром (3), 6 — стальной болт для разбивания ампул с компонентами катализатора и перемешивания реакционной массы, 7 — устройство для перемешивания

стый *n*-гептан. Для проведения кинетических исследований при высоких давлениях мономера (вплоть до 10 ат) была сконструирована металлическая установка. Общая схема установки дана на рис. 1. В процессе полимеризации давление и температуру поддерживали постоянными.

#### Экспериментальные данные о скорости полимеризации и их обсуждение

В присутствии  $\text{TiCl}_3$  и  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  скорость полимеризации пропилена становится заметной лишь при давлениях мономера выше атмосферного.

На рис. 2, *a* представлены временные зависимости скорости полимеризации пропилена при постоянном давлении мономера, равном 9 ат при

60 и 70°. Видно, что скорость полимеризации вначале возрастает, а затем принимает практически постоянное значение.

Из сравнения экспериментальных значений величин  $w / c_{C_2H_4} u_{Ti}$ \* для различных металлоорганических соединений, используемых в качестве сокатализатора, следует, что в случае  $Zn(C_2H_5)_2$  скорость полимеризации имеет наименьшее значение. Так, при 70° она в 100 и 300 раз меньше, чем в случае  $Al(C_2H_5)_3$  [2] и  $Be(C_2H_5)_2$  [3] соответственно.

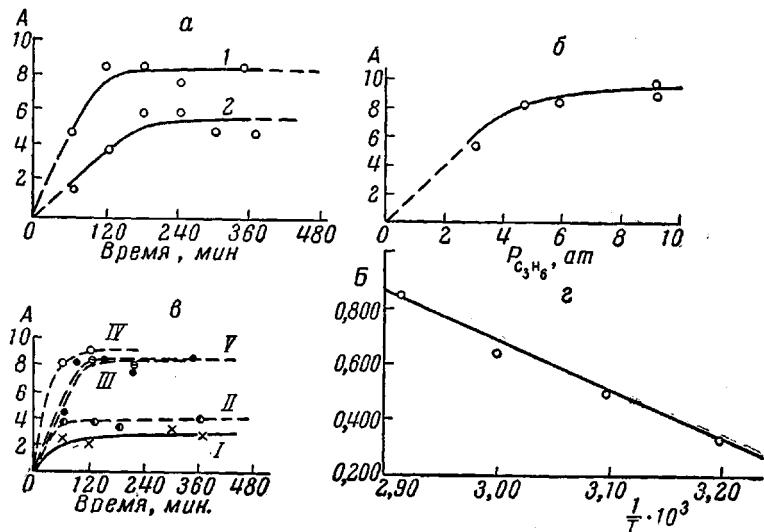


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации пропилена в системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - Zn(C_2H_5)_2$ : *а* — от продолжительности процесса при постоянном давлении мономера;

*1* — 70°;  $P_{C_2H_4} = 9$  ат;  $u_{Ti} = 0,1127$  г;  $c_{Zn(C_2H_5)_2} = 0,47$  моль/л; молярное отношение  $Zn : Ti = 6,5 : 1$ ; объем *n*-гептана 10 мл; *2* — 60°;  $P_{C_2H_4} = 9$  ат;  $u_{Ti} = 0,1447$  г;  $c_{Zn(C_2H_5)_2} = 0,44$  моль/л; молярное отношение  $Zn : Ti = 4,83$ ; объем *n*-гептана 10 мл;

*б* — от давления мономера:

$c_{Zn(C_2H_5)_2} = 0,52$  моль/л;  $u_{Ti} = 0,1502$  г; 70°

*в* — от продолжительности процесса при различных концентрациях  $Zn(C_2H_5)_2$

По оси ординат рис. *а*, *б*, *в*

(A)

Концентрации  $Zn(C_2H_5)_2$ : (I)  $\times = 0,0518$  моль/л, (II)  $\circ = 0,303$  моль/л, (III)  $\bullet = 0,473$  моль/л, (IV)  $\bigcirc = 0,523$  моль/л, (V)  $\ominus = 0,551$  моль/л

*г* — от температуры

По оси ординат:  $\lg(w / c_{C_2H_4} u_{Ti}) + 5$

(B)

На рис. 2, *б* представлена зависимость скорости полимеризации от концентрации пропилена, полученная при 70°. Чтобы повысить точность измерения, изучение этой зависимости проводили в ходе одного опыта, на одном и том же образце  $\alpha\text{-TiCl}_3$ . Видно, что при давлении 3 ат имеет место заметное отклонение скорости полимеризации от первого порядка по мономеру в сторону его увеличения. В интервале давлений 5—9 ат практически наблюдается линейная зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера.

На рис. 2, *в* показано изменение скорости полимеризации во времени при различных концентрациях диэтилцинка. Легко заметить, что с увеличением концентрации диэтилцинка в катализитической системе скорость полимеризации возрастает.

\* Здесь  $w$  — скорость полимеризации, моль/мин,  $c_{C_2H_4}$  — концентрация пропилена, моль/л,  $u_{Ti}$  — количество  $\alpha\text{-TiCl}_3$ , г.

Ниже приведена зависимость стационарных значений величины  $w / c_{C_2H_5}$  от концентрации  $Zn(C_2H_5)_2$  ( $P_{C_2H_5} = 8,9 \text{ ат}$ ;  $c = 2,9 \text{ моль / л}$ ;  $y_{Ti} = 0,14 \text{ г}$ ; объем гептана = 10 мл;  $70^\circ$ ):

$c_{Zn(C_2H_5)_2}, \text{ моль / л}$	0,0518	0,303	0,473	0,523	0,551
$\frac{w}{c_{C_2H_5} \cdot y_{Ti}}$ , $\text{л} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$8,4 \cdot 10^{-5}$

Отсюда следует, что в изученных условиях при изменении концентрации  $Zn(C_2H_5)_2$  от 0,0518 до 0,473 моль / л скорость полимеризации изменяется приблизительно в 3 раза. Видно также, что при близких концентрациях  $Zn(C_2H_5)_2$  (от 0,473 до 0,551 моль / л) изменений в величине скорости полимеризации практически не наблюдается. Это свидетельствует о достаточно хорошей воспроизводимости экспериментальных данных. Определение температурной зависимости скорости полимеризации проводили ранее описанным методом [2].

Результаты зависимости скорости полимеризации пропилена в системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - Zn(C_2H_5)_2$  от температуры приведены ниже, а также на рис. 2, г ( $c_{C_2H_5} = 2,94 \text{ моль / л}$ ,  $y_{Ti} = 0,1239 \text{ г}$ ,  $c_{Zn(C_2H_5)_2} = 0,55 \text{ моль / л}$ , объем  $n$ -гептана = 10 мл):

Температура, $^\circ\text{C}$	40	50	60	70
$w/c_{C_2H_5} \cdot y_{Ti}$ , $\text{л} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$3,24 \cdot 10^{-5}$	$4,47 \cdot 10^{-5}$	$7,10 \cdot 10^{-5}$

Температурная зависимость скорости полимеризации пропилена в системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - Zn(C_2H_5)_2$  определяется эффективной энергией активации, равной 8200 кал / моль.

Для сокатализаторов  $Al(C_2H_5)_3$  и  $Be(C_2H_5)_2$  было найдено более высокое значение указанной величины [2, 3].

В условиях, при которых производилось определение эффективной энергии активации процесса полимеризации пропилена для сокатализатора  $Zn(C_2H_5)_2$ , практически наблюдалась линейная зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера. Вследствие этого можно принять, что в этих условиях скорость полимеризации определяется выражением [6]:

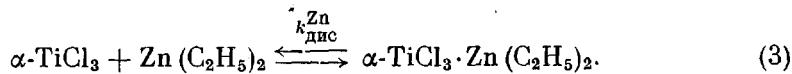
$$w = \frac{k_p \cdot y_{Ti} \cdot c_0^* \cdot c_{C_2H_5}^2}{c_{C_2H_5} \left( 1 + \frac{k_{\text{огр}}^M}{k_{\text{ин}}^M} \right) + \sum_{j=1}^{n-1} \frac{k_j \cdot k_{\text{огр}} \cdot c_j^{\alpha_j}}{k_j \cdot k_{\text{ин}}}} \approx \frac{k_p \cdot y_{Ti} \cdot c_0^* c_{C_2H_5}}{1 + \frac{k_{\text{огр}}^M}{k_{\text{ин}}^M}}, \quad (1)$$

где  $k_p$  — константа роста,  $k_{\text{ин}}$  — константа инициирования,  $k_{\text{огр}}$  — константа ограничения роста,  $c_0^*$  — общая концентрация катализитических центров,  $c_j$  — концентрация агента обрыва роста цепи.

По ряду соображений [6], величину  $k_{\text{огр}}^M / k_{\text{ин}}^M$  следует принять много меньшей единицы. Отсюда:

$$w \approx k_p \cdot y_{Ti} \cdot c_0^* \cdot c_{C_2H_5}. \quad (2)$$

Если для сокатализаторов  $Al(C_2H_5)_3$  и  $Be(C_2H_5)_2$  концентрацию катализитических центров  $c_0^*$  можно принять независимой от температуры [3, 6], то в случае сокатализатора  $Zn(C_2H_5)_2$  ее следует считать зависимой от нее. Основанием для такого предположения является наблюдаемое возрастание скорости полимеризации при увеличении концентрации  $Zn(C_2H_5)_2$ , что, по-видимому, свидетельствует о наличии диссоциативного равновесного процесса:



Изменение концентрации комплексов  $[\alpha\text{-TiCl}_3 \cdot Zn(C_2H_5)_2]$  с температурой, очевидно, будет определяться теплотой диссоциации ( $Q_{\text{дис}}$ ). Весьма

вероятно, что концентрация катализитических центров  $c_0^*$  пропорциональна концентрации этих комплексов. Отсюда следует предположить, что температурная зависимость  $c_0^*$  также определяется теплотой диссоциации  $Q_{\text{дис}}$ .

Если в случае сокаталлизаторов  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  равновесный процесс (3) следует считать резко сдвинутым вправо (поскольку скорость полимеризации не зависит от концентрации указанных соединений), то в случае  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , согласно вышеизложенному, он менее резко сдвинут в указанном направлении.

Следовательно, можно считать, что комплексы  $[\alpha\text{-TiCl}_3 \cdot \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$  по сравнению с комплексами  $[\alpha\text{-TiCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$  и  $[\alpha\text{-TiCl}_3 \cdot \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ , менее прочны и легче распадаются.

Итак, в случае сокаталлизатора  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  измеренная эффективная энергия активации скорости полимеризации, по всей видимости, представляет собой сложную величину, в состав которой входит как энергия активации реакции роста цепи ( $E_p$ ), так и теплота диссоциации катализитических комплексов ( $Q_{\text{дис}}$ ).

### Экспериментальные результаты о фракционном составе, кристалличности и молекулярном весе образовавшегося полипропилена и их обсуждение

В таблице представлены экспериментальные данные о фракционном составе, кристалличности и молекулярном весе (характеристической вязкости) полипропилена, образовавшегося в системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  при различных температурах опыта.

**Фракционный состав, кристалличность и характеристическая вязкость полипропилена, полученного при различных температурах в системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$**

Температура, °C	$[\eta]$ , $\text{dl/g}$	I фракция		II фракция		III фракция	
		полипропилен, нерастворимый в кипящем $n\text{-гептане}$		полипропилен, растворимый в кипящем и нерастворимый в холодном $n\text{-гептане}$		полипропилен, растворимый в холодном $n\text{-гептане}$	
		содержание, %	кристалличность, %	содержание, %	кристалличность, %	содержание, %	кристалличность, %
50	0,75	72	66,5	12	61	16	—
	0,12	64,5	58	13,5	48	22	29
60	0,118	47	—	19	64	34	—
70	0,33	62	—	9	52	29	31
	0,33	66	59	21	—	13	—
80	0,13	49	—	29	—	22	—

t, °C	$[\eta_{\text{хар}}]_{100}$ , $\text{dl/g}$	I фракция		II фракция		III фракция	
		содержание, %	$[\eta_{\text{хар}}]_{100}$ , $\text{dl/g}$	содержание, %	$[\eta_{\text{хар}}]_{100}$ , $\text{dl/g}$	содержание, %	$[\eta_{\text{хар}}]_{100}$ , $\text{dl/g}$
50	0,5	63,1	1,05	11,9	0,2	25	0,16

Из таблицы видно, что содержание полипропилена, нерастворимого в кипящем  $n\text{-гептане}$ , зависит от величины исходного молекулярного веса: чем меньше молекулярный вес полимера, тем больше его растворимость.

Анализ экспериментальных данных о содержании кристаллической фазы в различных фракциях полипропилена показывает следующее. Содержание кристаллической фазы в I и II фракциях полимера, полученного при различных температурах опыта, высокое и практически одинаковое (~60%). Кристаллическая фаза имеется также в полипропилене, растворенном в холодном  $n\text{-гептане}$  (III фракция) и обычно принимаемом за

атактический полимер. Однако степень кристалличности этой фракции полипропилена значительно ниже (~30%).

Основываясь на данных о кристалличности отдельных фракций полипропилена, можно заключить, что процесс его фракционирования в *n*-гептане не приводит к количественному разделению находящихся в нем стереоизомеров изотактического и атактического строения (хотя частичное их разделение имеет место).

В свое время Натта, исходя из данных о содержании полипропилена, нерастворимого в кипящем *n*-гептане, пришел к выводу, что применение в качестве сокатализатора диэтилцинка приводит к резкому понижению стереоспецифического действия каталитической системы [1]. Полученные нами экспериментальные данные не подтверждают этот вывод.

### Выводы

1. Изучалась скорость полимеризации пропилена в присутствии  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .
2. Показано, что при применении в качестве сокатализатора диэтилцинка наблюдаемая скорость полимеризации пропилена при одинаковых условиях значительно ниже скорости полимеризации на диэтилбериллии и триэтилалюминии (на два порядка).
3. Найдено, что эффективная энергия активации процесса полимеризации в случае диэтилцинка равна 8,2 ккал / моль, что существенно меньше величин энергий активации для таких сокатализаторов как триэтилалюминий и диэтилбериллий.
4. Найдено, что при полимеризации пропилена каталитическая система  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  обладает высоким стереоспецифическим действием.

Институт химической физики  
АН ССОР

Поступила в редакцию  
26 I 1963

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, I. Pasquon, Advances in Catalysis, v. XI, p. 2—69, N. Y., 1959.
2. А. П. Фирсов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1161, 1961.
3. А. П. Фирсов, Н. Д. Сандомирская, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1352, 1961.
4. А. П. Фирсов, Н. Д. Сандомирская, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 4, 1812, 1962.
5. Г. Браузер. Руководство по препаративной неорганической химии, М., 1956.
6. А. П. Фирсов, Диссертация, М., 1962.

---

### POLYMERIZATION OF PROPYLENE IN THE PRESENCE OF $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

#### I. THE RATE OF POLYMERIZATION AND THE STEREOISOMERIC COMPOSITION OF THE RESULTANT POLYPROPYLENE

A. P. Firsov, B. N. Kashporov, \*N. M. Chirkov

#### Summary

The rate of polymerization of propylene in the presence of  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  has been investigated. On using diethylzinc as a cocatalyst the rate of polymerization of propylene is by about two orders of magnitude below that with diethylberyllium and triethylaluminum under identical conditions. The effective activation energy of the polymerization process in the case of diethylzinc is 8.2 kcal/mole, which is considerably less than the activation energy in the case of triethylaluminum and diethylberyllium. In the polymerization of propylene the catalytic system  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  has a highly stereospecific action.