

УДК 541.64+678.742

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ  
 $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$**

**A. П. Фирсов, А. Д. Тер-Газарян, Н. М. Чирков**

Одной из важных проблем, возникающих при стереоспецифической полимеризации пропилена на комплексных катализаторах, является проблема регулирования молекулярного веса образующегося полимера. Среди предложенных для этой цели методов весьма эффективным оказался метод, основанный на резко выраженной по сравнению с другими металлоорганическими соединениями способности молекул диэтилцинка (ДЭЦ) ограничивать рост полимерных цепей.

В работах Натта с сотр. [1, 2] было изучено регулирующее действие ДЭЦ при полимеризации пропилена в системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  в среде *n*-гептана при  $70^\circ$  и давлениях мономера 450 и 950 мм рт. ст.

Настоящая работа имеет целью исследовать указанный процесс при других условиях с тем, чтобы выявить влияние на него температуры и концентраций мономера и ДЭЦ. В экспериментальной части данной работы были использованы методы, описанные в статье [3].

**Полученные результаты и их обсуждение**

На рис. 1 графически показана зависимость скорости полимеризации пропилена от времени при различных концентрациях ДЭЦ в системе. В ходе полимеризации давление пропилена поддерживалось постоянным и равным 8,6 ат. Из этого рисунка видно, что скорость в начальный период полимеризации возрастает, а затем принимает значение, практически постоянное во времени. При больших концентрациях ДЭЦ (от 0,344 до 1,05 моль / л) длительность периода установления постоянной скорости полимеризации практически одинакова, так же как и величина стационарной скорости полимеризации. При наименьшей из исследованных концентраций ДЭЦ (0,035 моль / л) начальный период сокращен, а значение стационарной скорости полимеризации несколько выше.

На рис. 2 и в цифровых данных, приведенных ниже, указаны стационарные значения величины  $w/y_{\text{Ti}} \cdot c_{\text{C}_2\text{H}_5}$  для различных концентраций ДЭЦ, где  $w$  — скорость полимеризации в молях за минуту,  $y_{\text{Ti}}$  — количество  $\alpha\text{-TiCl}_3$  в граммах,  $c_{\text{C}_2\text{H}_5}$  — концентрация пропилена в *n*-гептане моль / л. Там же даны значения характеристической вязкости  $[\eta]$  и рассчитанные по ним средние коэффициенты полимеризации полипропилена, образовавшегося при различных концентрациях ДЭЦ в системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Значение  $\bar{v}$  рассчитывали по формуле Чампа [4].

Данные о зависимости  $w/c_{\text{C}_2\text{H}_5}y_{\text{Ti}}$ ,  $[\eta]$  и  $\bar{v}$  от концентрации  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  при полимеризации пропилена в системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 -$

$-Zn(C_2H_5)_2$  50°,  $y_{Ti}=0,04$  г,  $[Al(C_2H_5)_3]=0,36$  моль/л,  $c_{C_3H_8}=3,8$  моль/л, объем н-гептана 10 мл. приведены ниже:

$c_{ДЭЦ}$ моль/л	0	0,035	0,344	0,563	1,05
$w/c_{C_3H_8}y_{Ti}$ , л/мин·г	$3,46 \cdot 10^{-3}$	$1,83 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$
$[\eta]$ , дл/г	3,1	2,8	0,42	0,24	0,155
$v$	2950	2660	399	2288	147

Из приведенных данных, а также из рис. 2 видно, что значение стационарной скорости полимеризации пропилена при добавлении ДЭЦ к системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - Al(C_2H_5)_3$  понижается. Величина  $w/c_{C_3H_8}y_{Ti}$  в стацио-

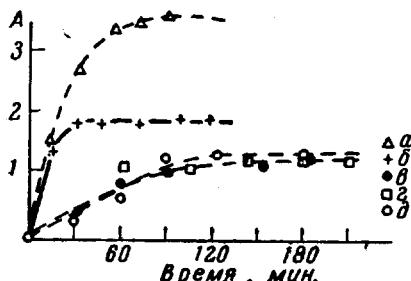


Рис. 1

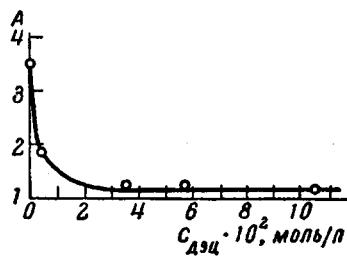


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации пропилена в системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - Al(C_2H_5)_3 - Zn(C_2H_5)_2$  от времени при различных концентрациях диэтилцинка:

50°;  $\alpha\text{-TiCl}_3 = 0,04$  г,  $[Al(C_2H_5)_3] = 0,36$  моль/л,  $P_{C_3H_8} = 8,6$  ат; 10 мл н-гептана. Концентрация ДЭЦ (моль/л):  $a = 0$ ;  $b = 0,035 \cdot 10^{-1}$ ;  $c = 3,44 \cdot 10^{-1}$ ;  $d = 5,62 \cdot 10^{-1}$ ;  $e = 10,5 \cdot 10^{-2}$ . По оси ординат:  $(w/c_{C_3H_8}y_{Ti}) \cdot 10^3$  л/мин·г (A)

Рис. 2. Стационарные значения величины  $w/c_{C_3H_8}y_{Ti}$  для различных концентраций диэтилцинка при полимеризации в системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - Al(C_2H_5)_3 - Zn(C_2H_5)_2$   
По оси ординат:  $(w/c_{C_3H_8}y_{Ti}) \cdot 10^3$  л/мин·г (A)

нарных условиях, как функция концентрации ДЭЦ, введенного в систему  $\alpha\text{-TiCl}_3 - Al(C_2H_5)_3$ , сначала резко уменьшается, а в области высоких концентраций ДЭЦ остается практически постоянной. В изученных условиях скорости полимеризации пропилена в присутствии  $\alpha\text{-TiCl}_3 - Al(C_2H_5)_3$  и  $\alpha\text{-TiCl}_3 - Al(C_2H_5)_3 - Zn(C_2H_5)_2$  различались максимально в 3 раза. Молекулярный вес полипропилена при добавлении ДЭЦ к системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - Al(C_2H_5)_3$  в изученных условиях уменьшался в 20 раз.

На рис. 3 графически показано, что обратная величина среднего коэффициента полимеризации линейно зависит от концентрации ДЭЦ:

$$\frac{1}{v} = 3,4 \cdot 10^{-4} + 6,46 \cdot 10^{-3} \cdot c_{ДЭЦ} \quad (1)$$

где концентрация ДЭЦ ( $c_{ДЭЦ}$ ) выражена в молях на литр.

Переходя к обсуждению полученных экспериментальных результатов, отметим следующее. Используемые в процессе стереоспецифической полимеризации пропилена металлоорганические соединения могут играть в нем две роли. Одна из них заключается в том, что молекулы металлоорганического соединения, взаимодействуя с поверхностью  $\alpha\text{-TiCl}_3$ , образуют катали-

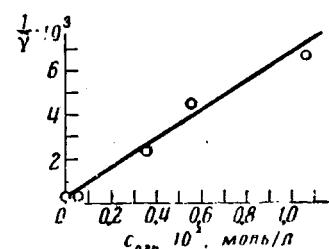


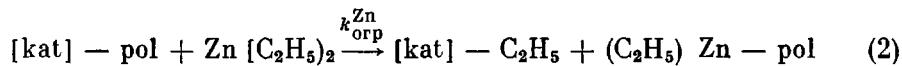
Рис. 3. Зависимость обратной величины коэффициента полимеризации ( $1/v$ ) от концентрации диэтилцинка при полимеризации пропилена при 50° в присутствии  $\alpha\text{-TiCl}_3 - Al(C_2H_5)_3 - Zn(C_2H_5)_2$

тические центры. Расчеты показывают, что на образование катализитических центров расходуется лишь малая доля от обычно применяемых концентраций металлакила (меньше 0,1—1%). Основное же его количество выполняет другую роль — роль агента ограничения роста полимерной цепи.

Можно полагать, что при полимеризации пропилена в катализитической системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  полимерные молекулы образуются главным образом на катализитических центрах, сформировавшихся при взаимодействии  $\alpha\text{-TiCl}_3$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Скорость полимеризации в системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  приблизительно в 100 раз меньше, чем в системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  [3]. Скорости полимеризации пропилена в присутствии  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  и  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  даже при самых больших концентрациях ДЭЦ, максимально различаются в 3 раза.

Таким образом, при полимеризации пропилена в системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  молекулы ДЭЦ играют практическую роль только агента ограничения роста полимерных цепей.

Постоянство скорости полимеризации пропилена в этой системе во времени свидетельствует об определенном механизме ограничения роста полимерных цепей ДЭЦ. Очевидно, он должен заключаться в обмене алкильной группы ДЭЦ на полимерную цепь катализитического центра:



Если бы реакция ограничения роста цепи ДЭЦ протекала таким образом, что ДЭЦ входил бы в состав катализитических центров, то скорость полимеризации должна была бы непрерывно уменьшаться.

Справедливость схемы (2) еще ранее была доказана в работах Натта с сотр. другим путем [1, 2].

Полученные экспериментальные данные о зависимости среднего коэффициента полимеризации от концентрации ДЭЦ позволяют найти отношение констант  $k_{\text{орг}}^{\text{Zn}} / k_p$ . Опыты проводили при достаточно высоких концентрациях ДЭЦ. Расход этого компонента в реакциях ограничения роста цепи был пренебрежимо мал. Поэтому при вычислении отношения констант  $k_{\text{орг}}^{\text{Zn}} / k_p$  можно было пользоваться значением исходной концентрации ДЭЦ

$$\frac{1}{v} = \frac{\sum_{j=1}^{n-1} k_{j\text{орг}} \cdot c_j^{\alpha_j}}{k_p c_{\text{C}_2\text{H}_5}} + \frac{k_{\text{орг}}^{\text{Zn}} \cdot c_{\text{ДЭЦ}}}{k_p \cdot c_{\text{C}_2\text{H}_5}} \quad (3)$$

Сравнивая (1) и (3), находим, что:

$$\frac{k_{\text{орг}}^{\text{Zn}}}{k_p \cdot c_{\text{C}_2\text{H}_5}} = 6,46 \cdot 10^{-3} \quad \text{и} \quad \frac{\sum_{j=1}^{n-1} k_{j\text{орг}} \cdot c_j^{\alpha_j}}{k_p c_{\text{C}_2\text{H}_5}} = 3,4 \cdot 10^{-4} \quad (4)$$

В проведенных опытах  $c_{\text{C}_2\text{H}_5} = 3,8$  моль/л. Отсюда при  $50^\circ$   $k_{\text{орг}}^{\text{Zn}} / k_p = 6,48 \cdot 10^{-3} \cdot 3,8 = 2,45 \cdot 10^{-2}$ .

Величина отношения  $k_{\text{орг}}^{\text{Zn}} / k_p$  при  $70^\circ$ , рассчитанная нами по экспериментальным данным Натта с сотр., приводимым в работе [1], для системы  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  имеет близкое значение и равна  $2 \cdot 10^{-2}$ .

Таким образом, отношение констант  $k_{\text{орг}}^{\text{Zn}} / k_p$  практически не имеет температурной зависимости. Другими словами, энергия активации реакции ограничения роста цепи ДЭЦ близка к энергии активации реакции роста цепи.

Действие ДЭЦ как регулятора молекулярного веса образующегося полипропилена не зависит от природы металлоорганического соединения, используемого в качестве сокатализатора. Отношения констант  $k_{\text{орг}}^{\text{Zn}}/k_p$ , полученные при полимеризации пропилена на системах  $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-Zn(C}_2\text{H}_5)_2$  [5] и  $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-Al(C}_2\text{H}_5)_3\text{-Zn(C}_2\text{H}_5)_2$  при  $50 - 70^\circ$ , равны по величине:

$$\left( \frac{k_{\text{орг}}^{\text{Zn}}}{k_p} \right)_{\text{ДЭЦ}} \approx \left( \frac{k_{\text{орг}}^{\text{Zn}}}{k_p} \right)_{\text{Al(C}_2\text{H}_5)_3} \approx 2,5 \cdot 10^{-2} \quad (5)$$

Эффективность регулирования молекулярного веса полимера ДЭЦ понижается с увеличением концентрации мономера в реакционной зоне (см. уравнение (3)).

При изложении экспериментальных данных отмечалось понижение скорости полимеризации при добавлении ДЭЦ к системе  $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-Al(C}_2\text{H}_5)_3$ . Характер зависимости скорости полимеризации от концентрации ДЭЦ указывает на то, что ее понижение, по всей видимости, вызвано адсорбцией молекул  $\text{Zn(C}_2\text{H}_5)_2$  на поверхности  $\alpha\text{-TiCl}_3$  и в связи с этим частичной десорбцией молекул  $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_3$ . Как мы видели, степень понижения скорости полимеризации, за исключением самой низкой концентрации ДЭЦ, не зависела от концентрации ДЭЦ. Вероятно, что в изученных нами условиях имела место насыщенная адсорбция молекул ДЭЦ на поверхность  $\alpha\text{-TiCl}_3$ .

### Выводы

- Изучалась полимеризация пропилена в присутствии  $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-Al(C}_2\text{H}_5)_3\text{-Zn(C}_2\text{H}_5)_2$  при  $50^\circ$ , давлении мономера 8,9 ат в среде *n*-гептана при различных концентрациях диэтилцинка.
- Найдено, что наличие диэтилцинка в каталитической системе приводит к понижению стационарной скорости полимеризации, величина которого при различных, достаточно больших концентрациях диэтилцинка одинакова.
- Определена зависимость молекулярного веса полипропилена от концентрации диэтилцинка, на основании которой рассчитано численное значение отношения констант  $k_{\text{орг}}^{\text{Zn}}/k_p$ .

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
4 II 1963

### ЛИТЕРАТУРА

- G. Natta, E. Giachetti, J. Pasquon, I. Pajaro, Chimica e industria, 42, 1091, 1960.
- G. Natta, I. Pasquon, L. Jiuffre, Chimica e industria, 43, 871, 1960.
- А. П. Фирсов, Б. Н. Кашпоров, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 6, 352, 1964.
- I. Ciampi, Chimica e industria, 38, 298, 1956.
- А. П. Фирсов, А. Д. Тер-Газарян, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 6, 357, 1964.
- В. И. Цветкова, А. П. Фирсов, Н. М. Чирков. Докл. АН СССР, 142, 149, 1962.
- G. Natta, I. Pasquon, I. Svab, A. Zambelli, Chimica e industria, 44, 621, 1962.

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

*A. P. Firsov, A. D. Ter-Gazaryan, N. M. Chirkov*  
Summary

The polymerization of propylene in the presence of the system  $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-Al(C}_2\text{H}_5)_3\text{-Zn(C}_2\text{H}_5)_2$  has been investigated at  $50^\circ\text{C}$  and 8.9 atm pressure in *n*-heptane medium containing various concentrations of diethylzinc. The presence of diethylzinc in the catalytic system leads to a fall in the steady state rate of polymerization. The fall is practically the same for different, but sufficiently high diethylzinc concentrations. The dependence of the molecular weight of polypropylene upon the diethylzinc concentration has been determined, permitting calculation of the ratio of the constant  $K_{\text{lim}}^{\text{Zn}}/K_r$ .