

УДК 541.64+678.742

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ  
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ  
ТИТАН — БУТИЛЛИТИЙ — ФЕНЕТОЛ**

*B. П. Мардыкин, А. М. Коновалова*

В литературе имеется ряд сообщений о влиянии соединений нуклеофильного типа на полимеризацию олефинов в присутствии металлоорганических катализаторов. Эти соединения способны взаимодействовать с компонентами каталитического комплекса, а это в свою очередь влияет на активность и поведение комплекса в ходе полимеризации. Исследование поведения каталитических систем в присутствии электронодонорных соединений поможет глубже проникнуть в механизм инициирования реакций полимеризации.

При полимеризации пропилена [1] на системе  $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$  (молярное отношение 1 : 3) было найдено, что при добавлении аминов в количестве, соответствующем отношению амин :  $TiCl_3$  до 1 : 1, имеет место резкое увеличение молекулярного веса полимера. При большем количестве аминов (триэтиламин, дифениламин, анилин и диметиланилин) молекулярный вес полипропилена уменьшается при одновременном понижении выхода продукта. Порядок загрузки компонент катализатора не влиял на результаты опытов.

При исследовании полимеризации пропилена на той же каталитической системе с добавками аминов и эфиров [2] было установлено, что получается полимер с более высокой плотностью и температурой плавления.

Добавление анизола к  $TiCl_4$  или  $Al(C_2H_5)_3$  до их смешивания приводит к почти полному ингибированию полимеризации 1-пентена и понижению характеристической вязкости [3]. Введение же анизола вместе с мономером к готовому катализатору вызывает понижение скорости полимеризации и, следовательно, выхода полимера, причем несколько возрастает молекулярный вес. Полимер, полученный в присутствии анизола, имеет более узкое молекулярно-весовое распределение.

При исследовании полимеризации пропилена с добавками типа дононоров ( $O$ -,  $S$ - и  $N$ -содержащие соединения) на каталитической системе  $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$  установлено, что эти добавки оказывают двоякое влияние на скорость реакции [4]. При высокой концентрации  $Al(C_2H_5)_3$  небольшие количества дононоров повышают скорость реакции, а при низких концентрациях  $Al(C_2H_5)_3$  (область до максимума) — уменьшают. Это, по мнению авторов, подтверждает наличие зависимости скорости реакции от концентрации  $AlR_3$ . Эффект добавок зависел от последовательности дозировки компонент катализатора.

По имеющимся данным, при полимеризации этилена в присутствии комплекса  $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_3 \cdot CH_3OC_6H_5$  не наблюдается существенного

различия ни в выходе полимера [5], ни в его свойствах [6] по сравнению с обычными катализаторами на основе алюминийорганических соединений.

В последние годы для полимеризации олефинов был предложен ряд трехкомпонентных катализитических систем, содержащих амиды [7].

В настоящей работе предполагалось изучить каталитическую активность системы  $TiCl_4 - LiC_4H_9 - C_2H_5OC_6H_5$  при полимеризации этилена и свойства получаемого полимера. Известно, что при полимеризации диновых углеводородов в присутствии кислородсодержащих соединений (этиловый эфир, тетрагидрофуран) структура получаемых полимеров сильно изменяется [8].

### Результаты опытов

Методика подготовки исходных веществ и проведение полимеризации были в основном аналогичны описанным ранее [9]. Фенетол получали действием бромистого этила на спиртовый раствор фенолята калия и перед опытами перегоняли над металлическим натрием (т. кип. 98–101°/85–90 мм). Раствор бутиллития *n*-октане (1 моль/л) хранили в холодильнике при температуре ~0°.  $TiCl_4$  применяли в виде раствора в *n*-октане (0,25 моль/л). Полимеризацию этилена проводили при атмосферном давлении и при 30°. В реакционный сосуд после продувки азотом заливали 97 мл *n*-октана, соответствующий объем фенетола и 2 мл раствора  $TiCl_4$  (опыты 1–7) или 1 мл раствора  $LiC_4H_9$  (опыты 8–15). Затем азот вытесняли этиленом, пускали в ход мешалку и в течение одной минуты прибавляли 1 мл раствора  $LiC_4H_9$  (опыты 1–7) или 2 мл раствора  $TiCl_4$  (опыты 8–15). При указанном соотношении  $TiCl_4 : LiC_4H_9$  выход полимера на единицу веса катализатора является максимальным [9]. Продолжительность полимеризации составляла 20 мин.

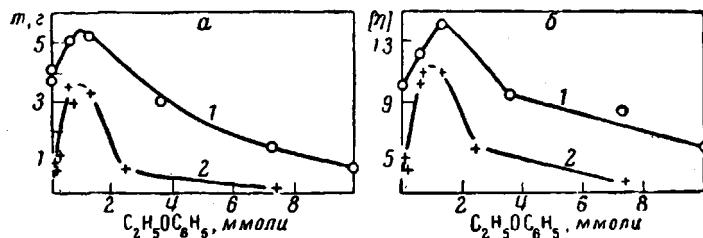
Соотношение компонент катализатора и свойства полиэтилена

Опыт №	Количество компонент катализатора, ммоли			Выход полимера, т, г	$[\eta]$ (декалин, 135°)	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Т. пл., °С
	фенетол	$TiCl_4$	$LiC_4H_9$				
1	—	0,50	1,00	3,90	—	—	—
2	—	0,50	1,00	4,10	10,0	0,968	132–134
3	1,25	0,50	1,00	5,25	14,0	0,962	135–137
4	3,60	0,50	1,00	3,09	9,5	0,973	136–138
5	0,62	0,50	1,00	5,02	12,0	0,965	135–137
6	7,20	0,50	1,00	1,52	8,2	0,972	137–139
7	10,0	0,50	1,00	0,97	6,0	0,974	136–138
8	—	0,50	1,00	1,22	4,6	0,974	127–130
9	—	0,50	1,00	0,92	5,4	0,968	129–131
10	—	0,50	1,00	1,18	—	—	—
11	1,25	0,50	1,00	3,30	11,0	0,957	—
12	0,60	0,50	1,00	3,50	11,0	0,963	135–137
13	2,40	0,50	1,00	0,80	6,0	0,970	135–137
14	7,20	0,50	1,00	0,11	3,8	—	136–138
15	0,60	0,50	1,00	3,00	10,0	0,969	135–138

В таблице приведены результаты опытов по проведению полимеризации этилена в присутствии каталитической системы  $TiCl_4 - LiC_4H_9 - C_2H_5OC_6H_5$ . Из таблицы видно, что присутствие фенетола при смешении двух других компонент катализатора ( $TiCl_4$  и  $LiC_4H_9$ ) сильно влияет на выход полимера и его молекулярный вес. На рисунке, *a* показана зависимость выхода полимера от количества фенетола. Из хода кривых следует, что присутствие малых количеств фенетола увеличивает выход полимера (максимум при соотношении фенетол :  $LiC_4H_9 = 1 : 1$ ), а при дальнейшем увеличении концентрации фенетола выход полимера уменьшается. При этом

эффект присутствия фенетола сильнее выражается при приливании раствора  $TiCl_4$  к раствору  $LiC_4H_9$ , чем при обратном порядке введения этих компонент. В первом случае выход полиэтилена увеличивается более чем в 3 раза (кривая 2), тогда как в тех опытах, где раствор  $LiC_4H_9$  прибавляли к раствору  $TiCl_4$ , это увеличение составляло только  $\sim 25-30\%$  (кривая 1, опыты 1-7).

Такое же влияние оказывает присутствие фенетола и на величину характеристической вязкости (рисунок, б). При сопоставлении результатов, приведенных на рисунке, а и б, видно, что фенетол оказывает одина-



Влияние количества добавленного фенетола: а — на выход ( $m$ ) полимера; б — на характеристическую вязкость  $[\eta]$  полимера

1 — прибавление  $LiC_4H_9$  к  $TiCl_4$  + фенетол; 2 — прибавление  $TiCl_4$  к  $LiC_4H_9$  + фенетол

ковое влияние как на выход полиэтилена, так и на его молекулярный вес: изменение молекулярного веса достаточно точно соответствует изменению выхода полиэтилена. Исходя из этих результатов, можно сделать предположение о том, что в присутствии определенного количества фенетола увеличивается время жизни активного центра катализитического комплекса (растущей цепи), а число их остается таким же, как и в отсутствие фенетола. В этом случае число обрывов и актов передачи цепи уменьшается. Поэтому фенетол следует рассматривать как стабилизирующий компонент катализитического комплекса  $TiCl_4$  —  $LiC_4H_9$ .

В нашей предыдущей работе [9] указывалось, что активным должен быть комплекс состава  $(Li^+)_2(TiCl_4R_2)^{2-}$  и что его восстановление до низших степеней валентности титана избытком бутиллития ведет к потере катализитической активности. В последнее время появились указания на то, что активность проявляют комплексы, в которых титан находится в четырехвалентном состоянии, т. е. катализатор получается путем реакций алкилирования четыреххлористого титана, а не восстановления его [10]; в последнем случае катализатор теряет свою активность. В свете этих представлений, стабилизацию активного комплекса  $(Li^+)_2(TiCl_4R_2)^{2-}$  фенетолом можно представить следующим образом. Фенетол, вступая в координационную связь с бутиллитием, способствует существованию активного комплекса, препятствуя протеканию восстановительных реакций между  $TiCl_4$  и  $LiC_4H_9$ .

### Выводы

- Изучена активность катализитической системы фенетол —  $TiCl_4$  —  $LiC_4H_9$  при полимеризации этилена.
- Установлено, что эта система является более активной, чем двухкомпонентная система  $TiCl_4$  —  $LiC_4H_9$ , причем свойства получаемого полимера не ухудшаются.
- Предполагается, что высокая активность трехкомпонентной системы обусловлена большей стабильностью катализитического комплекса в присутствии фенетола.

Белорусский государственный  
университет им. В. И. Ленина  
Институт физико-органической  
химии АН БССР

Поступила в редакцию  
4 III 1963

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Рazuваев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Л. А. Савельев, Высокомолек. соед., 1, 1691, 1959.
2. Н. Kodama, Y. Atarashi, Koguo Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.), 64, 1140, 1961.
3. А. А. Коротков, И. С. Лишанский, Л. С. Семенова, Высокомолек. соед., 1, 1821, 1959.
4. К. Веселы, И. Амброж, Р. Виллиам, О. Гамржик, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 337.
5. G. Geiseler, W. Knotte, Chem. Ber., 91, 2446, 1958.
6. Е. В. Ерофеев, С. Ф. Наумова, И. В. Кулевская, В. П. Мардыкин, Л. Г. Цыкало, Высокомолек. соед., 3, 1705, 1961.
7. Н. W. Coover и др. Пат. США, 2962487, 1960; 2969345, 1961; 2973348, 1961, РЖХим. 19П213, 22П285, 22П286, 1962.
8. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, Изд. ин. лит., 1962, стр. 179.
9. Б. В. Ерофеев, С. Ф. Наумова, В. П. Мардыкин, О. Д. Юрина, А. М. Коновалова, Сб. научн. работ ИФОХ АН БССР, 1961, вып. 9, 63.
10. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. Л. Стоцкая, Успехи химии, 30, 462, 1961.

---

### POLYMERIZATION OF ETHYLENE OVER THE THREE COMPONENT CATALYTIC SYSTEM TITANIUM TETRACHLORIDE—BUTYLLITHIUM—PHENETOLE

*V. P. Mardykin, A. M. Konovalova*

#### Summary

The polymerization of ethylene at atmospheric pressure and 30° C over the three component catalytic system: titanium tetrachloride — butyllithium — phenetole has been investigated. The use of phenetole in certain amounts augments the yield and the molecular weight of the polymer as compared with the system  $TiCl_4$  —  $LiC_4H_9$ .