

УДК 66.095.264+678.742

О ПРИРОДЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ НА СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
ПРОПИЛЕНА

Р. П. Черновская, К. С. Минскер, Г. А. Разуваев

Компоненты гетерогенной катализитической системы Циглера-Натта, применяемой при полимеризации олефинов, способны реагировать со многими соединениями, характеризующимися повышенными электронодонорными свойствами [1—3]. Характер и степень взаимодействия зависят от химической природы, стерической конфигурации и концентрации используемых компонент катализатора и соединений, применяемых в качестве добавок.

Данная работа представляет собой дальнейшее развитие проводимых нами исследований по влиянию ароматических соединений (бензол, алкилзамещенные бензола, дифенил, нафталин, антрацен, стирол, тетрагидронафталин, хлорбензол) на стереоспецифическую полимеризацию пропилена [4—6]. В работе сделана попытка выяснить природу модифицирующего действия ароматических соединений на катализатор $\alpha\text{-TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Полимеризацию проводили в среде гептановой фракции бензина по методике, описанной в работе [5]. В качестве модифицирующей добавки взят нафталин (C_{10}H_8), наиболее исследованными соединениями [5, 6],

Рис. 1. Зависимость относительной скорости полимеризации ($k_H : k_0$) от концентрации C_{10}H_8 и молярного отношения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_3$ (A):

1 — A = 3; 2 — A = 6; 3 — A = 8; TiCl_3 — 0,1 моль/л; пропилен — 160 г; объем жидкой смеси — 1 л; объем реактора — 4 л; температура реакции 45°

эффективно, по сравнению с другими, повышающий скорость процесса.

На рис. 1 приведены типичные зависимости относительной скорости полимеризации пропилена $k_H : k_0$ * от концентрации C_{10}H_8 и молярного отношения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_3$ **. Как видно, при определенной концентрации C_{10}H_8 в реакционной смеси активность катализатора проходит через минимум. Однако с увеличением молярного отношения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_3$ при постоянном содержании TiCl_3 требуется меньше C_{10}H_8 , чтобы падение скорости полимеризации сменилось ее возрастанием.

* $k_H : k_0$ — константы скорости в присутствии и отсутствии нафталина, соответственно.

** Ранее в работе [6] сообщалось об антибатном относительно скорости процесса изменении молекулярного веса полимера и содержания в нем фракций, нерастворимой в холодном и кипящем н-гептане.

На рис. 2 показано изменение относительной скорости в зависимости от концентрации катализатора при постоянном молярном отношении $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_3 = 6$. В опытах, проводимых с ароматической добавкой, использовалась постоянная концентрация C_{10}H_8 , равная 1,56 моль/л (200 г C_{10}H_8 на 1 л жидкой фазы), при которой наблюдалась максимальная скорость в серии опытов с изменением концентрации C_{10}H_8 (рис. 1, кри- вая 2, точка a). Видно, что нафталин повышает активность катализа- тора. Относительная скорость ($k_n : k_0$) проходит через макси- мум, причем характер ее изменения в зависимости от

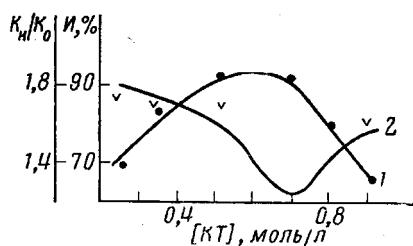


Рис. 2

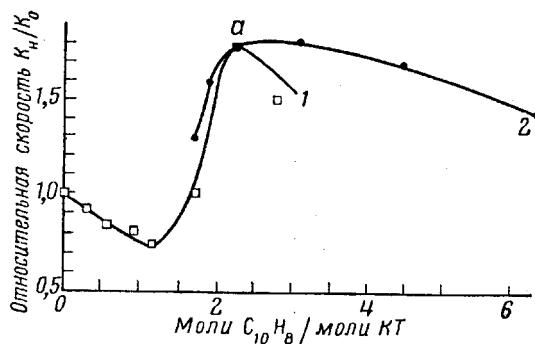


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость относительной скорости полимеризации и содержания изотактической фракции (И) в полимере от концентрации катализатора [КТ]:

1 — относительная скорость $k_n : k_0$; 2 — содержание изотактической фракции в полимере, полученном в присутствии C_{10}H_8 . Пропилен — 160 г; молярное отношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_3 = 6$; объем жидкой фазы — 1 л; объем реактора — 4 л; 45°

Рис. 3. Относительная скорость процесса — функция молярного отношения $\text{C}_{10}\text{H}_8 : \text{катализатор}$:

1 — $k_n : k_0$ при меняющейся $[\text{C}_{10}\text{H}_8]$; $[\text{КТ}] = 0,7$ моль/л; 2 — $k_n : k_0$ при меняющейся [КТ]; $[\text{C}_{10}\text{H}_8] = 1,56$ моль/л. Пропилен — 160 г; молярное отношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_3 = 6$

молярного отношения $\text{C}_{10}\text{H}_8 : \text{катализатор}$ (рис. 3) аналогичен изменению в случае постоянства концентрации катализатора.

С целью выяснения роли каждой составляющей катализатора в эффек- те увеличения скорости полимеризации, были поставлены две серии опы- тов. В одной из них изменялась концентрация алюминийалкильной ком- поненты при постоянном количестве TiCl_3 и C_{10}H_8 , в другой изменялось содержание TiCl_3 при постоянном количестве $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и C_{10}H_8 . Как выяс- нилось, в первом случае относительная скорость ($k_n : k_0$) проходит через максимум (рис. 4, кривая 1), во втором — с увеличением количества TiCl_3 в реакционной смеси относительная скорость монотонно падает (рис. 5, кривая 1). Зависимость относительной скорости от молярного отношения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_3$ в обоих описанных выше случаях (рис. 4, кривая 1 и рис. 5, кривая 2) показывает, что изменение соотношения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{C}_{10}\text{H}_8$ играет более существенную роль, чем изменение отношения $\text{TiCl}_3 : \text{нафта- лин}$. В случае меняющейся концентрации $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, при ее увеличении в реакционном объеме выше определенной величины молекулярный вес по- лимера снижался (рис. 4, кривая 2), что хорошо согласуется с литера- турными данными [7, 8].

В присутствии C_{10}H_8 молекулярный вес падал более интенсивно. Доля изотактической фракции в полимере, полученном в присутствии C_{10}H_8 , сравнительно мало изменялась с увеличением концентрации $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Наименьшее ее содержание отмечалось в области максимальной относи- тельной скорости.

При меняющемся содержании TiCl_3 с добавкой C_{10}H_8 молекулярный вес полипропилена оставался практически постоянным (рис. 5, кривая 3).

Полученные результаты хорошо объясняются с точки зрения существенной роли в механизме полимеризации поверхностных электронных дефектов и примесных кристаллов на основе этих дефектов, формирующихся из компонент катализатора [9—11]. В связи с этим на поверхности гетерогенной фазы катализатора реализуются центры полимеризации, различающиеся в силу энергетической неоднородности реальной кристаллической поверхности, по активности и стереорегулирующей способности. Кроме

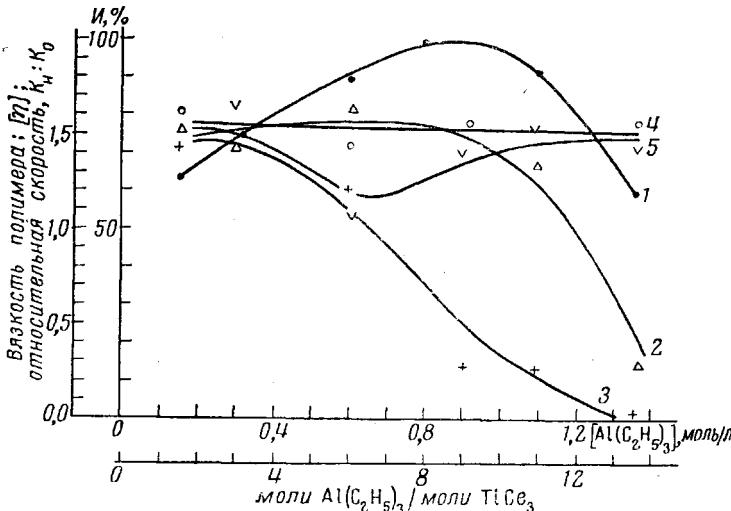


Рис. 4. Влияние изменения содержания $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ на скорость процесса и свойства полимера:

1 — относительная скорость ($k_r : k_0$); 2 — число вязкости ($[\eta]$) полимера, полученного в отсутствие C_{10}H_8 (раствор в о-ксилоле при 120°); 3 — $[\eta]$ полимера, полученного в присутствии C_{10}H_8 (1,56 моль/л); 4 — количество изотактической фракции (I) в полимере, полученным: 4 — в отсутствие C_{10}H_8 , 5 — в присутствии C_{10}H_8 . Пропилен — 160 г; TiCl_3 — 0,1 моль/л; 45° .

того, различные области поверхности катализатора отличаются по способности взаимодействовать с различными веществами [12]. Присутствующие в реакционной смеси металлоорганическое соединение, олефин и электронодонорные добавки также различаются по способности хемисорбироваться на поверхности TiCl_3 и по степени взаимодействия между собой [2, 6, 13].

По всей вероятности, система « $\text{TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — ароматическое соединение» представляет собой равновесную систему из адсорбированных на поверхности TiCl_3 и находящихся в растворе алюминийалкила, ароматического соединения и их комплекса *. Прочность связи их с активными центрами TiCl_3 будет различной.

Полимеризация преимущественно протекает в местах поверхностных электронных дефектов (выход винтовых дислокаций, края пластинчатых кристаллов и т. д.), при этом считается, что активные центры, расположенные на ребристых изломах, формируют изотактический полимер [12]. Атактический полимер, получающийся как примесь при стереоспецифической полимеризации пропилена, очевидно, образуется на очень активных центрах. К таким центрам можно отнести, например, угловые атомы Ti и любые другие с совокупностью энергетических и стерических факторов, способствующих невыгодному для синтеза стереорегулярного полимера соотношению скоростей ориентации и роста. Последнее можно полагать, основываясь на данных о взаимосвязи активности и стереорегулирующей способности активного центра [14].

* О возможности существования лабильных комплексов $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с ароматическими соединениями указано в работе [6].

По всей видимости, малые добавки ароматических соединений вызывают пассивацию очень активных центров. Следствием этого будет понижение активности катализатора, возрастание доли изотактической фракции, повышение среднего молекулярного веса полимера. Последнее утверждение согласуется с данными о связи среднего молекулярного веса полимера с его фракционным составом [14]. Подтверждением высказанных предположений могут служить результаты данной (рис. 1) и ранних работ [5, 6].

С возрастанием концентрации ароматической примеси в реакционной смеси, при некоторой ее величине, возможности воздействия ее на очень активные центры будут исчерпаны. Дальнейшее увеличение количества ароматического соединения приводит к возрастанию активности катализатора. Полагаем, что ароматический продукт, в силу определенной способности взаимодействовать с обеими компонентами катализатора $TiCl_3$ и $Al(C_2H_5)_3$, будет изменять энергетическую характеристику катализитической поверхности и степень прочности связей $Al(C_2H_5)_3$ с $TiCl_3$, формирующихся без ароматической примеси. Возможно, что большие концентрации ароматической добавки способствовали активации менее активных центров полимеризации с повышенной стереорегулирующей способностью. При этом, очевидно, связь $M-C$, по которой идет рост полимерной цепи, становится более активной и менее стереоспецифичной. Следствием этого должно быть повышение активности катализатора, понижение степени стереорегулирования растущей макромолекуллярной цепи, понижение среднего молекулярного веса полимера. Данные, полученные нами ранее [5, 6] и в настоящей работе (рис. 1), подтверждают сделанные предположения.

Повышение концентрации ароматического продукта выше оптимальной привело к падению активности катализатора (см. рис. 1, кривая 2). Данные рис. 2 и 3 также подтверждают приведенные выше выводы. Изменение молярного отношения ароматическая добавка ($C_{10}H_8$) : катализатор приводит к симбатным изменениям в активности катализатора независимо от того, за счет какой величины меняется это отношение (рис. 3). Как уже говорилось выше, активность катализатора при достаточной концентрации нафталина в реакционной смеси (1,56 моль/л) с изменением концентрации $Al(C_2H_5)_3$ проходит через максимум (рис. 4). Следовательно, существует оптимальная концентрация алюминийалкила при постоянстве других компонент ($TiCl_3$ и $C_{10}H_8$), выше которой алюминий-алкил вытесняет с поверхности $TiCl_3$ активирующий $C_{10}H_8$. Как и следовало ожидать, в области максимальной активности катализатора в опытах с $C_{10}H_8$ степень стереорегулирования понижена по сравнению с аналогичной величиной в параллельных опытах без нафталина (рис. 4, кривая 5).

Иная картина наблюдается в случае изменения концентрации $TiCl_3$ (рис. 5). С увеличением его количества в реакционном объеме в присутствии постоянных концентраций $Al(C_2H_5)_3$ и $C_{10}H_8$ (1,56 моль/л) происходит перераспределение активирующей доли нафталина. Концентрация ее уменьшается, активность модифицированного катализатора (на 1 г

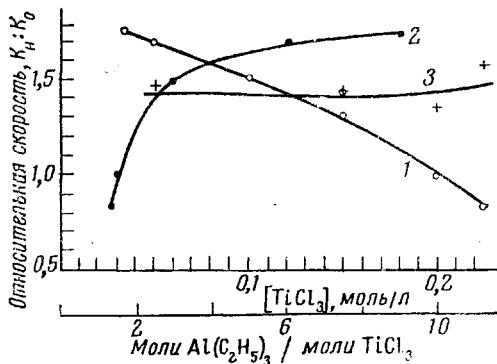


Рис. 5. Влияние изменения содержания $TiCl_3$ на скорость процесса и свойства полимера:
1 — относительная скорость в зависимости от содержания $TiCl_3$; 2 — относительная скорость в зависимости от отношения $Al : Ti$; 3 — число вязкости $([\eta])$ полимера, полученного в присутствии $C_{10}H_8$ (1,56 моль/л). Пропилен — 160 е., $[Al(C_2H_5)_3] = 0,3$ моль/л; 45°.

TiCl_3) падает. Однако концентрация очень активных центров возрастает более медленно, чем общее содержание TiCl_3 . Поэтому изменение относительной скорости полимеризации в зависимости от молярного отношения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_3$ в этом случае более плавное (рис. 5, кривая 2), чем за счет изменения концентрации $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ при постоянном количестве TiCl_3 (рис. 4, кривая 1).

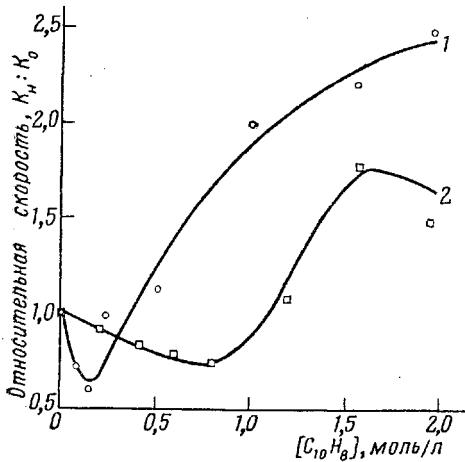


Рис. 6. Относительная скорость полимеризации — функция концентрации C_{10}H_8 в зависимости от типа образца TiCl_3 :

1 — крупнодисперсный TiCl_3 ($S = 12 \text{ м}^2$); 2 — виброразмолотый TiCl_3 ($S = 18 \text{ м}^2$). Пропилен — 180 г; 1 — $[\text{TiCl}_3] = 0,105 \text{ моль/л}$, $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] = 0,52 \text{ моль/л}$; 2 — $[\text{TiCl}_3] = 0,1 \text{ моль/л}$, $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] = 0,6 \text{ моль/л}$; объем жидкой фазы — 1 л; объем реактора — 4 л; 45°.

На рис. 6 показан ход экспериментальных кривых: относительная скорость полимеризации пропилена — функция концентрации C_{10}H_8 в реакционной смеси для двух образцов TiCl_3 . Как и следовало ожидать, для виброразмолотого образца потребовалось больше нафталина, чтобы кривая от падения перешла к подъему. Высота максимума кривой для виброразмолотого образца была ниже, чем в случае крупнодисперсного TiCl_3 . В работе [12] также отмечалась зависимость изменения активности и стереоспецифичности катализатора Циглера при полимеризации с добавками от конкретных образцов применяемого TiCl_3 , различающихся по полимеризационной активности и способности к стереорегулированию.

Выводы

1. Показано, что в зависимости от соотношения компонент модифицированной катализитической системы изменяется активность и стереорегулирующая способность катализатора.

2. Предложено объяснение наблюдаемым эффектам.

Поступила в редакцию
2 XI 1963

ЛИТЕРАТУРА

- Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, В. Н. Быховский, Высокомолек. соед., 2, 404, 1960.
- K. Vesely, J. Ambroz, R. Vilim, O. Namrik, J. Polymer Sci., 55, 25, 1961.
- Х. Кадама, Ю. Атараси, J. Chem. Soc. Japan, 64, 1140, 1961.
- Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, И. З. Шапиро, Высокомолек. соед., 4, 1833, 1962.

5. Г. А. Рazuваев, К. С. Минскер, Р. П. Черновская, Докл. АН СССР, **147**, 636, 1962.
 6. Р. П. Черновская, К. С. Минскер, Г. А. Рazuваев, Тезисы докл. на Всес. научн.-техн. совещц. по алюминийорганическим соединениям, М., 1963, стр. 25.
 7. G. Natta, J. Pasquon, E. Giachetti, Makromolek. Chem., **24**, 258, 1957.
 8. С. Е. Бреслер, М. И. Мосевичкий, И. Я. Поддубный, III Гуан-и, Докл. АН СССР, **134**, 117, 1960.
 9. К. С. Минскер, В. К. Быховский, Высокомолек. соед., **2**, 535, 1960.
 10. B. Hargitay, L. Rodriguez, M. Miotto, J. Polymer Sci., **35**, 559, 1959.
 11. E. J. Arlman, J. Polymer Sci., **62**, 30, 1962.
 12. J. Boog, J. Polymer Sci., **62**, 45, 1962.
 13. Е. Б. Миловская, П. И. Долгопольская, Высокомолек. соед., **4**, 1049, 1962.
 14. М. И. Мосевичкий, Успехи химии, **28**, 465, 1959.
 15. E. Vecchi, R. Zannetti, L. Lucian, P. Barbe, Chimica e industria, **43**, 741, 1961.
-

**NATURE OF THE MODIFYING ACTION OF AROMATIC COMPOUNDS
ON THE STEREOSPECIFIC POLYMERIZATION OF PROPYLENE**

R. P. Chernovskaya, K. S. Minskher, G. A. Razuvaeve

S u m m a r y

In the polymerization of propylene by $\alpha\text{-TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in the presence of a modifying additive (naphthalene) the activity and stereospecific effect of the catalyst depended on the component ratio of the modified catalytic system. The position and size of the rate extrema and the other characteristics of the process have been found to depend on the individual specimen of TiCl_3 employed. An explanation has been given of the observed effects.