

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

1965

№ 1

УДК 66.095.264+678.74

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ЦИГЛЕРА — НАТТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

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

Цель настоящей работы — связать наблюдаемые явления модификации циглеровских катализаторов различными добавками с природой гетерогенного катализа.

В качестве модельной каталитической системы была взята система  $\alpha\text{-TiCl}_3 + R_3Al$ , в качестве модифицирующих добавок — ароматические соединения (бензол и его производные), нуклеофильные (N-, S- и O-содержащие) и электрофильные соединения (алюминийалкилы). Явления модификации изучали при полимеризации пропилена по методике, описанной в работах [4, 2]. Ранее некоторыми из нас качественно отмечалось изменение скоростей процесса и коэффициента полимеризации в присутствии нуклеофильных соединений [3, 4]. Позднее нами впервые было отмечено явление модификации катализатора  $\alpha\text{-TiCl}_3 + (C_2H_5)_3Al$  ароматическими соединениями [1, 5, 6]. Ломаный ход кривых «активность катализатора — функция концентрации ароматической добавки» напоминал подобные зависимости в классическом гетерогенном катализе [7].

При изучении влияния бензола, нафталина, антрацена, дифенила и стирола было обнаружено, что при одних концентрациях в реакционной смеси они ведут себя как замедлители, при других как промоторы (рис. 1). Алкилзамещенные бензолы [толуол, этилбензол (рис. 2, a, кривые 3 и 4), изопропилбензол, о-ксилол (рис. 3, кривые 1 и 2), мезитилен, гексаэтильбензол (рис. 4, кривые 2 и 3) и тетрагидрофталиин (рис. 2, a, кривая 5)] ведут себя сходным образом; только в области очень малых концентраций для них более ярко выражено первоначальное повышение скорости полимеризации. При большей концентрации ароматического продукта отмечалось замедление и затем дальнейший повторный рост активности катализатора. Небольшие добавки хлорбензола повышали активность катализатора (рис. 2, a, кривая 6; рис. 3, кривая 3), большие — замедляли полимеризацию.

Положение и величина экстремумов зависели от природы и типа образца треххлористого титана, от природы алюминийорганической компоненты катализатора, от природы ароматической добавки, а также от концентраций участвующих реагентов (рис. 1, 2, a, 3 и 4; см. также [8]).

Свойства получающегося полимерного продукта также зависели от упомянутых выше факторов (рис. 2, б и в).

Триэтиламин, способность которого к взаимодействию с компонентами катализатора Циглера — Натта общеизвестна, при количественном сравнении в сходных экспериментальных условиях ведет себя подобным же обра-

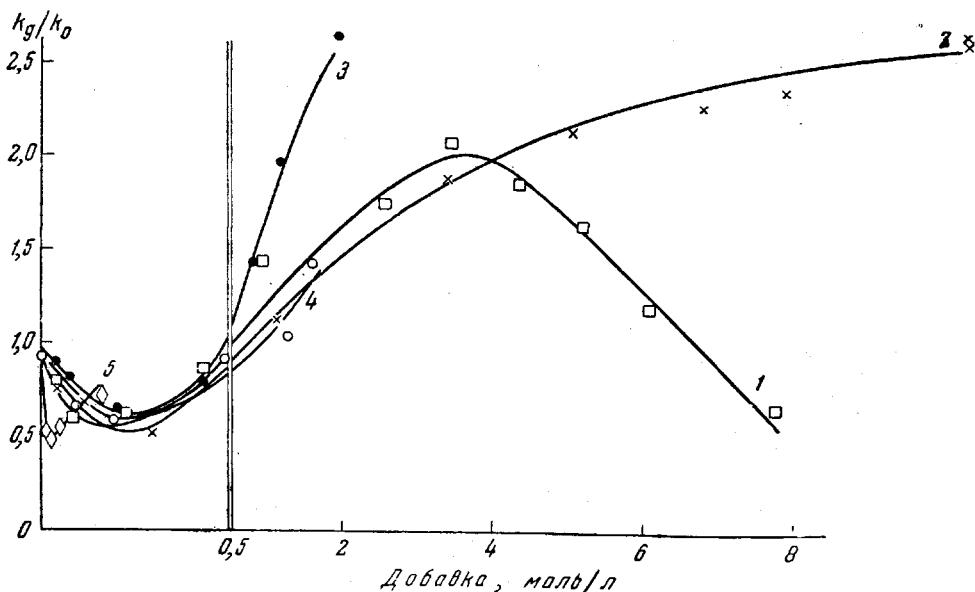


Рис. 1. Зависимость относительной скорости полимеризации пропилена ( $k_d / k_0$ ) \* от концентрации ароматической добавки:

45°;  $\alpha\text{-TiCl}_3(\text{Al})^{**} 0,026 \text{ моль/л}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} 0,26 \text{ моль/л}$ . Объем реактора — 4 л; объем жидкой смеси — 1 л; начальное давление пропилена 4,5–5 атм. 1 — стирол, 2 — бензол, 3 — нафталин, 4 — дифенил, 5 — антрацен

зом (рис. 4, кривая 4). Малые примеси триэтиламина (молярное соотношение амин:  $\text{TiCl}_3 < 5$ , при молярном соотношении  $\text{Al} : \text{Ti} = 10$ ) прометировали катализатор. Увеличение отношения амин:  $\text{TiCl}_3 > 5$  приводило к отравлению катализатора вплоть до полной его дезактивации (амин:  $\text{TiCl}_3 > 10$ , или амин:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} > 1$ ).

Дальнейшие исследования показали, что подобное действие на катализатор оказывают и электрофильные соединения. Было найдено, что триэтилалюминий увеличивал активность катализатора при достижении определенного молярного отношения  $\text{Al} : \text{Ti}$  (рис. 4, кривая 5). Известно, что  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$  при образовании активных центров на поверхности катализатора участвует в мономерной форме. Достаточно очень небольшого количества триэтилалюминия (0,4 моля  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$  на моль  $\text{TiCl}_3$  [9]), чтобы заполнить все вакантные адсорбционные центры на поверхности  $\text{TiCl}_3$ . Дальнейшее увеличение концентрации алкилалюминия (по  $\text{Al} : \text{Ti} \approx 9$ ) не вызывало изменения активности катализатора, что согласуется с данными работы [9].

Расширяя область исследуемых концентраций алюминийалкила, мы нашли, что нулевой порядок по концентрации  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$  сохранялся лишь до определенного предела (в наших опытах до  $\text{Al} : \text{Ti} \approx 9$ ). С дальнейшим увеличением содержания алюминийалкила в реакционной среде происходило возрастание активности катализатора. При достижении отношения  $\text{Al} : \text{Ti} \approx 12 \div 13$  скорость процесса принимала постоянное значение (примерно в 2 раза выше первоначальной постоянной величины) и сохраняло его во всей области исследуемых нами отношений  $\text{Al} : \text{Ti} = 13 \div 25$ .

В случае триизобутилалюминия, во всей исследованной нами области изменения концентраций ( $\text{Al} : \text{Ti} = 3 \div 30$ ), скорость полимеризации пропилена имела нулевой порядок по концентрации алюминийалкила (рис. 4, кривая 7).

\*  $k_0$  и  $k_d$  — константы скорости связывания пропилена в среде бензина без ароматической добавки и в присутствии ее соответственно ( $\text{a/g TiCl}_3 \text{ мин}$ ).

\*\*  $\alpha\text{-TiCl}_3(\text{Al})$  — треххлористый титан, полученный восстановлением  $\text{TiCl}_4$  металлическим Al.

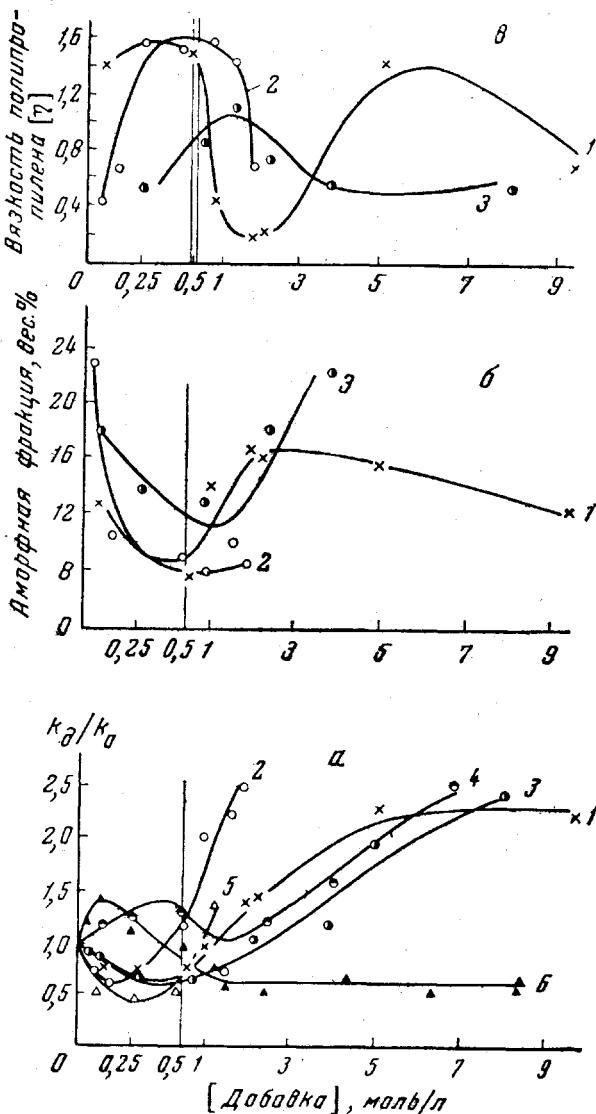


Рис. 2. Зависимость относительной скорости полимеризации пропилена (а), содержания аморфной фракции в полипропилене (б) и вязкости полимера (в) от концентрации ароматической добавки:  
 $45^\circ$ ;  $\alpha\text{-TiCl}_3(\text{Si})^*$  0,105 моль/л;  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$  0,52 моль/л.  
 1 — бензол, 2 — нафталин, 3 — толуол, 4 — этилбензол,  
 5 — тетралин, 6 — хлорбензол

Однако тот же  $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ , добавленный к системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}(\text{Al} : \text{Ti} = 10)$  в различных количествах ( $\text{Al} : \text{Ti} = 2 \div 15$ ), оказывал модифицирующее действие на катализатор при полимеризации пропилена (рис. 4, кривая 6).

Поскольку стереоспецифическая полимеризация является типичным гетерогенно-катализитическим процессом, то для объяснения явлений, наблюдавшихся при изучении этого процесса, следует исходить из современных представлений об элементарных актах, протекающих на поверхности твердой фазы.

\*  $\alpha\text{-TiCl}_3(\text{Si})$  — треххлористый титан, полученный восстановлением кремнием.

Гетерогенная компонента катализатора (например, ионные кристаллы  $TiCl_3$ ,  $VCl_3$  и др.) представляет широкие возможности для сорбции многих веществ.

Хемосорбция любых веществ на поверхности изменяет энергетическое состояние адсорбционных центров. Адсорбция алюминийалкила на поверхности  $TiCl_3$  приводит к образованию центров, активных в полимеризации.

Присутствие в реакционном объеме веществ, способных к взаимодействию хотя бы с одной из компонент катализитической системы Циглера — Натта, будет приводить к дополнительному изменению энергетической характеристики поверхности катализатора и, следовательно, к изменению ее катализитической активности.

При этом, если катализируемая реакция представляет собой сумму последовательных стадий, из которых одна (или одни) принадлежат к нуклеофильному, а другая (или другие) — к электрофильному типу, то, согласно известным положениям гетерогенного катализа, электрофиль-

Рис. 3. Зависимость относительной скорости полимеризации пропилена от концентрации ароматической добавки:

45°;  $TiCl_3(Al)$  0,105 моль/л;  $(C_2H_5)_3Al$  0,26 моль/л.  
1 — изопропиленол, 2 — о-ксилол,  
3 — хлорбензол

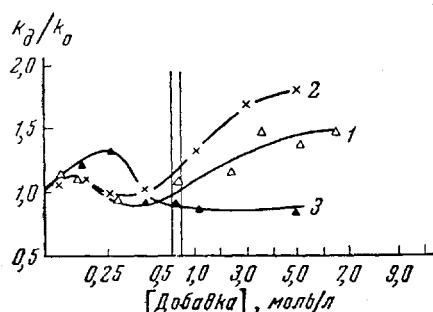
ные реакции должны ускоряться донорной примесью (промотирование) и, наоборот, затормаживаться акцепторной (отравление). В случае же нуклеофильных реакций должна иметь место противоположная картина. По мере увеличения содержания примеси лимитирующая роль может оказаться переданной от одной стадии (например, акцепторной) к другой (например, донорной) и наоборот. Вследствие этого по отношению к данной реакции такая примесь при одной концентрации будет выступать в роли промотора, при другой — в роли яда. При параллельных реакциях примеси могут одновременно с активностью изменять и селективность катализатора.

Полагая, что реакция полимеризации на катализаторах Циглера — Натта включает несколько сопряженных стадий, можно считать, что некоторые из них принадлежат к нуклеофильному, другие — к электрофильному типу.

Согласно [7], реальные поверхности характеризуются энергетической неоднородностью, что приводит к образованию нескольких типов адсорбционных (активных) центров, а следовательно, к одной из возможностей существования параллельных реакций.

Факт образования при стереоспецифической полимеризации пропилена изотактических и атактических макромолекул позволяет полагать, что на гетерогенной поверхности циглеровского катализатора реализуются центры, различающиеся по активности и стереоконтролю. Активность и стереоспецифичность каждой группы центров полимеризации взаимосвязаны: повышение активности центра приводит к снижению стереоконтроля [10]. При этом понижается и средний молекулярный вес образующегося полимера.

Таким образом, наличие при полимеризации на катализаторах Циглера — Натта параллельно идущих реакций, состоящих из ряда сопряженных стадий, должно обуславливать сложную зависимость при действии модифицирующих соединений. Вследствие энергетического различия активных центров, на поверхности должна существовать характерная пороговая концентрация примесей для каждой группы активных центров, при которой будет наблюдаться обращение лимитирующих стадий.



В реальной системе катализатор (например,  $TiCl_3 + (C_2H_5)_3Al$ ) + модифицирующие добавки мы, естественно, наблюдаем суммарный эффект действия этих добавок.

Разрешение эффектов отравления и промотирования по концентрации примеси для каждой группы активных центров должно зависеть от энергетического различия этих центров, а также от природы примеси.

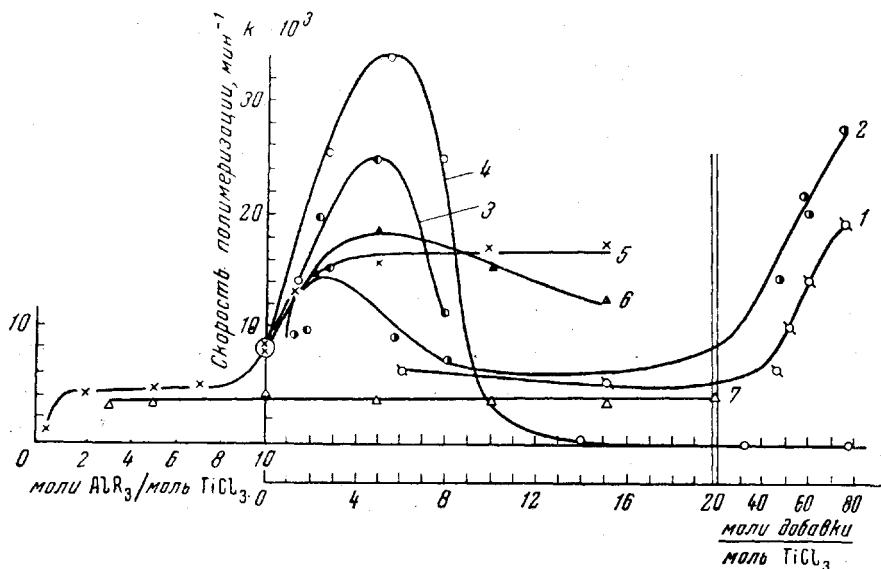


Рис. 4. Скорость полимеризации пропилена в зависимости от концентрации добавки к системе  $TiCl_3 + R_3Al$

(Al : Ti = 10; 45°;  $TiCl_3(Si) 0,026$  моль/л;  
I — R =  $C_2H_5$ ; 1 — нафталин; 2 — мезитилен; 3 — гексаэтилбензол; 4 — триэтиламин,  
5 — триизобутилалюминий\*; 6 — триизобутилалюминий; II — R = изо- $C_4H_9$ ; 7 — триизобутил-  
алюминий\*).

Таким образом, отмеченные нами эффекты понижения и повышения активности катализатора ( $\alpha-TiCl_3 + R_3Al$ ) и изменения других характеристик процесса при полимеризации пропилена в зависимости от концентрации добавок (арomaticских соединений, аминов, эфиров, алюминий-алкилов) связаны с процессами, протекающими на поверхности твердой фазы катализатора.

#### Выходы

1. Явление модификации циглеровских катализаторов наблюдалось как в случае нуклеофильных, так и электрофильных соединений, что объясняется с точки зрения электронных процессов в гетерогенном катализе.

2. Сложное модификаирование при циглеровской полимеризации возможно вследствие того, что этот вид полимеризации представляет собой совокупность параллельно идущих реакций, состоящих из суммы сопряженных стадий (нуклеофильных и электрофильных), протекающих на поверхности гетерогенной фазы.

Поступила в редакцию  
27 II 1964

#### ЛИТЕРАТУРА

- Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Р. П. Черновская, Докл. АН СССР, 147, 636, 1962.
- К. С. Минскер, Р. П. Черновская, А. С. Захарова, Высокомолек. соед., 5, 1627, 1963.

\* Для  $(C_2H_5)_3Al$  и  $(изо-C_4H_9)_3Al$  дополнительно исследованы зависимости при отношениях Al : Ti < 10.

3. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Л. Н. Савельев, Высокомолек. соед., 1, 1691, 1959.
  4. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, В. Н. Быховский, Высокомолек. соед., 2, 404, 1960.
  5. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, И. З. Шапиро, Высокомолек. соед., 4, 1833, 1962.
  6. Р. П. Черновская, К. С. Минскер, Г. А. Разуваев, Тезисы докладов на Всесоюзном науч.-техн.-совещании по алюминийорганическим соединениям, Изд. ВХО им. Д. И. Менделеева, М., 1963, стр. 25.
  7. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, 1948.
  8. Р. П. Черновская, К. С. Минскер, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., 6, 1656, 1964.
  9. Дж. Натта, И. Паскуон, сб. Катализ. Вопросы избирательности и стереоспецифичности катализаторов, Изд. иностр. лит., 1963 г., стр. 27.
  10. М. И. Мосевичский, Успехи химии, 28, 465, 1959.
- 

## MODIFICATION OF THE ZIEGLER — NATTA CATALYSTS FOR OLEFIN POLYMERIZATION

*G. A. Razuevaev, K. S. Minskera, R. P. Chernovskaya, G. I. Burlakova*

### Summary

It has been observed that modifying additives (both nucleophilic and electrophilic) have a common effect on the catalyst  $\alpha\text{-TiCl}_3 + \text{R}_3\text{Al}$  in the polymerization of propylene, which is ascribed to the heterogeneous nature of the catalyst.