

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

## СОЕДИНЕНИЯ

1965

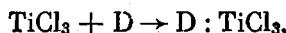
№ 3

УДК 66.095.264+678.742

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ  
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ  $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ ,  
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

*O. Н. Пирогов, Н. М. Чирков*

В настоящее время в литературе имеется ряд публикаций [1—3] о влиянии электронодонорных добавок (оснований Льюиса) на катализическую полимеризацию пропилена в присутствии системы  $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ . Во всех работах основание Льюиса (амин или эфир) добавляли непосредственно в зону реакции или заранее готовили комплекс  $D : Al(C_2H_5)_3$ . Треххлористый титан — сильная аprotонная кислота, поэтому всегда происходит взаимодействие между треххлористым титаном и основанием Льюиса как вследствие прямой реакции



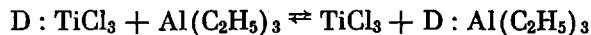
так и в результате реакции обмена



Поэтому в указанных выше случаях катализические системы состоят из пяти компонентов —  $DTiCl_3$ ,  $D : Al(C_2H_5)_3$ ,  $Al(C_2H_5)_3$ ,  $TiCl_3$  и  $D$ , причем их относительные количества могут меняться в ходе опыта, соответственно изменения катализическую активность системы и свойства продукта во времени.

Целью нашей работы было изучение кинетики полимеризации пропилена в присутствии катализических систем  $D : TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$  (где  $D : TiCl_3$  заранее приготовленный комплекс треххлористого титана с эфиром или амином) и катализической активности последних.

Если треххлористый титан более сильная кислота, чем триэтилалюминий, то можно ожидать, что обратимая реакция



практически отсутствует и катализическая система  $DTiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$  будет стабильной в ходе реакции.

#### Экспериментальная часть

Опыты по полимеризации пропилена проводили в конденсированной 50%-ной пропан-пропиленовой смеси при 30—70°. Содержание влаги в газе не превышало 50 частей на миллион, серы — 2—3 частей на миллион, этана и этилена (общее количество) — не более 0,01%.

Методика проведения опытов и методы расчета константы скорости реакции опубликованы ранее [4, 5].

Амины и диэтиловый эфир сушили и перегоняли над натрием в ректификационной колонке.

**Синтез комплексных соединений треххлористого титана.** Реакцию треххлористого титана с аминами проводили в среде чистого сухого *н*-гептана в атмосфере инертного газа (азота или аргона). Для синтеза использовали мелкодисперсный треххлористый титан с удельной поверхностью 18 м<sup>2</sup>/г. Для понижения скорости реакции и уменьшения вероятности образования катализически неактивных комплексов типа 2D : TiCl<sub>3</sub> и 3D : TiCl<sub>3</sub> концентрация амина в *н*-гептане не превышала 2–3 вес. %, а отношение исходных молярных количеств амина и треххлористого титана во всех случаях было не выше 0,6–0,7 (т. е. всегда был избыток треххлористого титана).

Таблица 1  
Комплексы треххлористого титана с основаниями

Основание	Весовая доля основания	Степень превращения, TiCl <sub>4</sub>
-----------	------------------------	--

Дифениламин	0,26	0,32
Диэтиламин	0,145	0,42
Пиридин	0,185	0,44
Диэтиловый эфир	0,56	0,14

При 30°. Микроанализом этих соединений был установлен их состав. Результаты анализа и степень превращения треххлористого титана приведены в табл. 1. Степень превращения треххлористого титана рассчитывали по формуле

$$a = P_b \cdot 154 / (1 - P_b) M_b,$$

где  $P_b$  — весовая доля основания,  $M_b$  — молекулярный вес основания, 154 — молекулярный вес треххлористого титана.

Вследствие того, что образующийся комплекс нерастворим в *н*-гептане и, учитывая сравнительно большие степени превращения треххлористого титана, можно полагать, что вся катализическая поверхность прореагировала с основанием, а свободный треххлористый титан блокирован слоем комплексного соединения D : TiCl<sub>3</sub>.

Комплексные соединения типа D : TiCl<sub>3</sub> с перечисленными выше основаниями имеют темно-фиолетовый цвет, практически такого же оттенка, как и у чистого треххлористого титана. Комpleксы треххлористого титана с аминами 2D : TiCl<sub>3</sub> ярко-желтого цвета, катализически малоактивны при полимеризации пропилена. Комплексное соединение (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>3</sub>TiCl<sub>3</sub>, катализически неактивное при полимеризации пропилена, было получено растворением в 6 г треххлористого титана в 100 мл пиридина. Зеленый комплекс (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>3</sub>TiCl<sub>3</sub> был осажден из раствора *н*-гептаном. Комплексные соединения треххлористого титана с аминами практически нерастворимы в ацетоне и диоксане.

Растворимость свободного треххлористого титана в ацетоне достигает 0,2 моль/л. Можно полагать, что присоединение таких сильных доноров как амины увеличивает полярность связи титан — хлор.

### Полимеризация пропилена в присутствии модифицированных катализических систем

Результаты опытов по полимеризации пропилена в присутствии модифицированных катализических систем представлены на рис. 1 и 2 и в табл. 2, где приводятся значения констант скорости реакции при различных температурах, энергии активации и предэкспоненциальные множители, вычисленные на основании полученных данных. Из результатов

Таблица 2  
Значение константы скорости при 30–70°

Катализатор	$k_{CK} \cdot 10^3$ , л/г TiCl <sub>3</sub> ·мин при температуре опыта, равной (° С)						
	70	65	60	55	50	40	30
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> HN : TiCl <sub>3</sub>	61	35	24,5	—	—	—	—
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N : TiCl <sub>3</sub>	50	30	20,6	—	8	4,7	2,5
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH : TiCl <sub>3</sub>	63	40	27,5	—	10	—	—
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O : TiCl <sub>3</sub>	—	—	46	31	21	11,6	—
TiCl <sub>3</sub>	35	—	22	—	12,5	7	—

опытов, представленных на рис. 1 и 2, видно, что данные системы вполне стабильны до 60°; при 70° наблюдаются отклонения от мономолекулярного закона, причем менее стойки комплексы со слабыми основаниями (эфир, дифениламин). Наблюдается также зависимость значения энергии активации полимеризации пропилена от константы основности донора в комплексе. Из данных, представленных в табл. 3 и на рис. 3, видно, что энергия активации для всех модифицированных систем выше, чем полученная при полимеризации на контролльном образце треххлористого титана, причем

значение наблюдаемой энергии активации увеличивается с увеличением константы основности донора. Так, для эфирата титана получено значе-

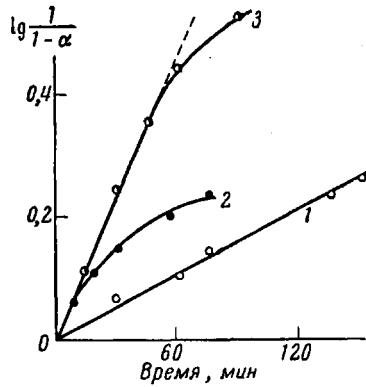


Рис. 1

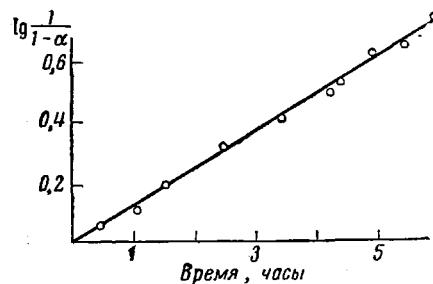


Рис. 2

Рис. 1. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых полимеризации пропилена при 70° в присутствии каталитических систем:

1 —  $TiCl_3$  (0,11 г) +  $Al(C_2H_5)_3$  (0,54 г); 2 —  $(C_2H_5)_2O : TiCl_3$  (0,19 г) +  $Al(C_2H_5)_3$  (0,4 г);  
3 —  $(C_6H_5)_2NH : TiCl_3$  (0,27 г) +  $Al(C_2H_5)_3$  (0,52 г) (Объем жидкой фазы 1 л)

Во всех опытах тритилалюминий брали в двухкратном весовом избытке по отношению к треххлористому титану или к комплексу треххлористого титана с основанием

Рис. 2. Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой полимеризации пропилена при 50° в присутствии системы  $(C_5H_5)N : TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$

$C_5H_5N$  0,45 г/л;  $Al(C_2H_5)_3$  0,88 г/л (Объем жидкой фазы 0,9 л)

ние энергии активации, равное 14 ккал/моль; для комплексов с дифениламином — 19,5, с циридином — 20, а с диэтиламином — 23 ккал/моль. Энергия активации полимеризации пропилена на контролльном исходном образце треххлористого титана составляет 11,6 ккал/моль.

Для данных каталитических систем одновременно с ростом значения энергии активации наблюдается увеличение предэкспоненциального множи-

Таблица 3

Энергия активации и предэкспоненциальные множители

Катализатор	Энергия активации, ккал/моль	Предэкспоненциальный множитель $A$ , л/г $TiCl_3$ мин
$(C_6H_5)_2NH : TiCl_3$	23	$3 \cdot 10^{13}$
$C_5H_5N : TiCl_3$	20,1	$3 \cdot 10^{11}$
$(C_6H_5)_2NH : TiCl_3$	19,5	$2 \cdot 10^{11}$
$(C_2H_5)_2O : TiCl_3$	14,5	$1,6 \cdot 10^8$
$TiCl_3$	11,6	$2 \cdot 10^6$

жителя, причем следует указать, что для изучавшихся каталитических систем хорошо выполняется так называемый «компенсационный эффект» — линейная зависимость логарифма предэкспонента от величины энергии активации (см. рис. 4).

Из данных, представленных в табл. 4 видно, что комплексные соединения треххлористого титана более стереоспецифичны, чем свободный трех-

Таблица 4

Значение характеристической вязкости  $[\eta]^*$  и фракционный состав продуктов полимеризации

Свойства	Температура опыта, °C					Катализатор
	70	65	60	50	40	
[ $\eta$ ]	3,1	2,7	2,3	—	—	
Расторимость в холдном гептане, %	9,2	10,5	9,8	—	—	( $C_2H_5)_2NH : TiCl_3$
[ $\eta$ ]	4,5	4,6	4,2	3,8	3,2	
Расторимость в холдном гептане, %	12	11	12,3	13,9	15	$C_6H_5N : TiCl_3$
[ $\eta$ ]	4,7	4,4	4	3,2	2,6	
Расторимость в холдном гептане, %	20	22	—	—	25	( $C_6H_5)_2NH : TiCl_3$
[ $\eta$ ]	4,3	—	4	3,9	3,2	
Расторимость в холдном гептане, %	14	—	13	17	18,5	( $C_2H_5)_2O : TiCl_3$
[ $\eta$ ]	3,1	—	2,9	—	3	
Расторимость в холдном гептане, %	24	—	21	—	21	$TiCl_3$

\* Вязкость определяли в тетралине при 135°

хлористый титан. Доля полимерного продукта, растворимого в холдном гептане, понижается до 10—12% (комплексы с диэтиламином, пиридином). Исключением является комплекс с дифениламином — в этом случае количество атактических структур, растворимых в холдном *n*-гептане, остается практически таким же, как и в контрольных опытах с исходным треххлористым титаном. Необходимо отметить, что зависимость молекулярного веса полипропилена от температуры для указанных выше ката-

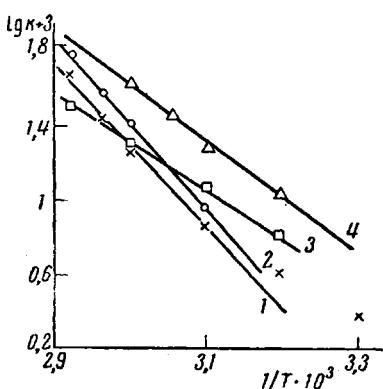


Рис. 3

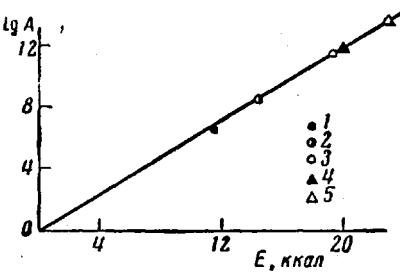


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость константы скорости полимеризации пропилена на модифицированных катализитических системах от температуры:

Катализатор: 1 —  $C_6H_5N : TiCl_3$ ; 2 —  $(C_6H_5)_2NH : TiCl_3$ ; 3 —  $TiCl_3$ ; 4 —  $(C_2H_5)_2O : TiCl_3$

Рис. 4. Зависимость величины предэкспоненциального множителя от энергии активации.

Катализатор: 1 —  $TiCl_3$ ; 2 —  $(C_2H_5)_2O : TiCl_3$ ; 3 —  $(C_6H_5)_2NH : TiCl_3$ ; 4 —  $C_6H_5N : TiCl_3$ ; 5 —  $(C_2H_5)_2NH : TiCl_3$

литических систем имеет аномальный характер. Молекулярный вес полимерного продукта уменьшается с понижением температуры, причем эта зависимость наиболее ярко выражена для комплексных соединений трех-

хлористого титана с сильными основаниями — диэтиламином, пиридином, дифениламином. На рис. 5 в аррениусовских координатах показана зависимость молекулярного веса от температуры.

На основе полученных данных было рассчитано значение энергии активации изменения длины цепи с температурой, которое оказалось равным 4,2 ккал/моль для комплекса с дифениламином, 3,0 ккал/моль с пиридином и 6,8 ккал/моль — с диэтиламином.

Для катализической системы  $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$  при больших концентрациях мономера обрыв и перенос цепи осуществляется в основном мономером, поэтому общее уравнение, определяющее длину цепи [6, 7]

$$v = \frac{k_p n_p C_m}{k_m^0 n_p C_m + k_{Al}^0 C_{Al} + \sum kx^2}$$

можно упростить:

$$v = \frac{k_p n_p C_m}{k_m^0 n_p C_m} \quad \text{или} \quad v = \frac{k_p}{k^0}$$

Следовательно, зависимость молекулярного веса от температуры определяется отношением двух констант.

В том случае, если энергии активации роста и обрыва практически равны, то молекулярный вес полипропилена практически не зависит от температуры (опыты с исходным треххлористым титаном). Очевидно, что для модифицированных катализических систем энергия активации обрыва меньше энергии активации изменения молекулярного веса есть разность между значениями энергии активации роста и обрыва  $E_p - E_o = \Delta E$ .

Возможно также, что причиной аномальной зависимости молекулярного веса от температуры является изменение структуры катализических центров.

Следует отметить, что модифицированные катализические системы активны при полимеризации пропилена только в присутствии свободного алюминийалкила.

Катализитические системы:  $(C_2H_5)_2O : TiCl_3 + (C_2H_5)_2O : Al(C_2H_5)_3$  и  $C_5H_5N : TiCl_3 + C_5H_5N : Al(C_2H_5)_3$  не активны при полимеризации пропилена.

### Выводы

1. Модифицированные катализические системы являются более стереоспецифичными, чем исходная система.
2. Полимеризация пропилена в присутствии модифицированных систем проходит с большей энергией активации, чем на системе  $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ .
3. Для исследованных катализических систем ярко выражен так называемый «компенсационный эффект» — линейная зависимость логарифма предэкспонента от значения энергии активации.
4. Установлено, что в интервале температур 40—70° молекулярный вес полипропилена, полученного в присутствии модифицированных систем, повышается с ростом температуры.

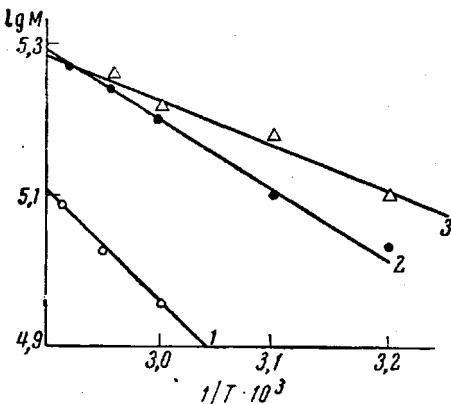


Рис. 5. Зависимость молекулярного веса полипропилена от температуры опыты 1 —  $(C_2H_5)_2NH : TiCl_3$ ; 2 —  $(C_2H_5)_2O : TiCl_3$ ; 3 —  $C_5H_5N : TiCl_3$

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Рazuваев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Л. А. Савельев, Высокомолек. соед., 1, 1691, 1959.
  2. Г. А. Рazuваев, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., 2, 404, 1960.
  3. J. Boor, J. Polymer Sci., C1, 237, 1963.
  4. О. Н. Пирогов, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 5, 633, 1963.
  5. В. И. Цветкова, О. Н. Пирогов, Д. М. Лисицын, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 585, 1961.
  6. G. Natta, R. Pino, G. Mazzanti, Chimica l'industria, 39, 1032, 1957.
  7. А. П. Фирсов, Н. Д. Сандомирская, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 4, 1812, 1962.
- 

### POLYMERIZATION OF PROPYLENE IN THE PRESENCE OF THE CATALYTIC SYSTEM $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ , MODIFIED BY ELECTRON DONOR COMPOUNDS

O. N. Pirogov, N. M. Chirkov

#### Summary

The modified catalytic systems are more stereospecific than the original system. Polymerization of propylene in the presence of the modified system proceeds with a greater activation energy than the system  $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ . The compensation effect (linear dependence of the logarithm of the frequency factor on the activation energy) is strongly expressed in these catalytic systems. The molecular weight of polypropylene obtained in the presence of the modified catalytic systems increases with temperature over the range 40–70°.

---