

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1965

Том VII

№ 4

УДК 66.095.264+678.742

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ
РАЗЛИЧНЫХ КОМБИНИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ $TiCl_3$

Л. М. Лановская, Н. В. Маклецова, А. Р. Гантмахер,
С. С. Медведев

В настоящее время выяснен ряд закономерностей процессов полимеризации в присутствии комбинированных катализаторов на основе $TiCl_3$, однако природа активных центров в этих сложных катализитических системах до сих пор не ясна.

Для решения вопроса о природе катализатора, наряду с другими методами существенно было исследовать влияние строения металлоорганической компоненты катализатора на кинетику процесса. Зависимость скорости полимеризации от строения комбинированного катализатора мало изучена.

Исследование влияния природы металла в компонентах катализитической системы $TiCl_3 - MeR_n$ (MeR_n — металлоорганическое соединение) на процесс полимеризации пропилена показало, что в то время как при переходе от алюминий- к бериллийалкилам энергия активации процесса меняется мало [1], замена Ti (металла переходной группы) на V обуславливает резкое изменение энергии активации процесса [2]. Однако на основании опубликованных данных нельзя было сделать однозначного вывода о природе активных центров в этом процессе.

С целью выявления механизма процесса в настоящей работе исследовалось влияние строения металлалкильной компоненты комбинированного катализатора на основе α - и β - $TiCl_3$ на кинетику полимеризации этилена и молекулярные веса полиэтилена.

В качестве металлалкильных компонент исследовались различные алюминийалкилы, а также $Mg(C_2H_5)_2$, $Zn(C_2H_5)_2$, LiC_2H_5 .

Методика исследования

Метод исследования кинетики полимеризации, а также способ очистки этилена описаны в [3].

Дозировку компонент катализатора и исследование кинетики полимеризации проводили в вакууме. Все катализитические системы исследовали в растворе в октане. Полимеризацию в присутствии $Mg(C_2H_5)_2$ проводили в толуоле. Специальными опытами было показано, что скорость полимеризации катализитической системы на основе β - $TiCl_3$ мало меняется при замене октана на толуол. Растворители в последней стадии очистки обрабатывали порошком LiC_2H_5 с последующей их переконденсацией.

α - $TiCl_3$, примененный в работе, получен восстановлением $TiCl_4$ металлическим Ti . β - $TiCl_3$ получен взаимодействием $Al(iso-C_4H_9)_3$ и $TiCl_4$ в октане в вакууме при $Al/Ti^* \approx 0,5$. После многократной промывки октаном β - $TiCl_3$ высушивали и дозировали в вакууме.

* Здесь и далее отношение Al/Ti обозначает молярное отношение концентраций компонентов катализатора.

Ниже приведен анализ состава компонентов катализатора: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — 99,7%; $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ — 99,2%; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ — 99,8%; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ — содержание органически связанных Al 17,5%, содержание этильных радикалов 36,5%; $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ — 99,5% и $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ — синтезированы по методам, описанным в [4, 5].

Исследования проводили при концентрациях: $\alpha\text{-TiCl}_3$ 1,3—2,5 г./л и $\beta\text{-TiCl}_3$ 0,41—1,2 г./л.

Скорость полимеризации этилена определяли при постоянном давлении по объему расходуемого этилена [3]. Давление (p) варьировали в интервале 100—400 мм рт. ст.

Определение энергии активации (E) процесса проводили в ходе одного опыта, при различных температурах. Стационарность процесса (сохранение постоянства числа активных центров) в период определения E контролировали повторным измерением начальной скорости после изменения температуры.

При определении E учитывали изменение концентрации мономера с температурой. Зависимость растворимости этилена при постоянном давлении от температуры определялась величиной 2,3 ккал/моль.

Молекулярный вес полученных полиэтиленов оценивали по значениям характеристических вязкостей $[\eta]$ дл/г, которые определяли в растворе в α -хлорнафталине при 135° на вискозиметре Дезе.

Результаты исследования

Влияние природы металлоорганической компоненты катализатора на полимеризацию этилена в присутствии $\alpha\text{-TiCl}_3$. В качестве металлоорганических компонент исследовали соединения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и LiC_2H_5 . Смешение компонент катализатора во всех случаях, кроме LiC_2H_5 (25°) проводили при 40°.

Кинетические кривые полимеризации этилена в присутствии различных MeR_n при 40° приведены на рис. 1 и 2, а и б. Согласно полученным

данным, скорость полимеризации этилена в начальный период возрастает, а затем достигает постоянного значения. Это явление отмечалось в [6]. Начальный, нестационарный, период резко возрастает при переходе от $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ к $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Температурную зависимость скорости изучали в интервале 15—40°. Значения скоростей полимеризации и энергий активации полимеризации этилена в стационарном периоде в присутствии различных металлалкилов, а также величины характеристических вязкостей образцов полиэтилена приведены в табл. 1.

Из табл. 1 и рис. 1 и 2, а и б следует, что скорость полимеризации этилена зависит как от природы металла, так и от связанных с ним радикалов в металлоорганической компоненте катализатора.

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации этилена от природы MeR_n в присутствии $\alpha\text{-TiCl}_3$ при молярном отношении $\text{MeR}_n / \text{TiCl}_3$, равном 2 : 1:

1 — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; 2 — $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$.

Молекулярный вес также зависит от природы металлалкила, причем для алюминийалкилов, несмотря на низкую концентрацию этилена ($4,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л), получаются очень высокомолекулярные полимеры ($[\eta] \geq 12$ дл/г). При переходе от алюминийалкилов к $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ молекулярный вес полиэтилена, как и в случае полипропилена [9], резко понижался.

На примере $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ исследовали зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от концентрации металлалкильной компоненты катализатора. При этом с изменением концентрации $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в ~10 раз $[\eta]$ практически не менялась, а при возрастании концентрации $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ молекулярный вес понижался (табл. 1).

Значения энергий активации скорости роста цепи при полимеризации этилена мало меняются с изменением природы металлаликала.

Из рис. 2, а следует, что скорость полимеризации этилена в присутствии $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ при выбранных условиях возрастает с ростом концентрации металлаликала. Скорость полимеризации этилена в присутствии

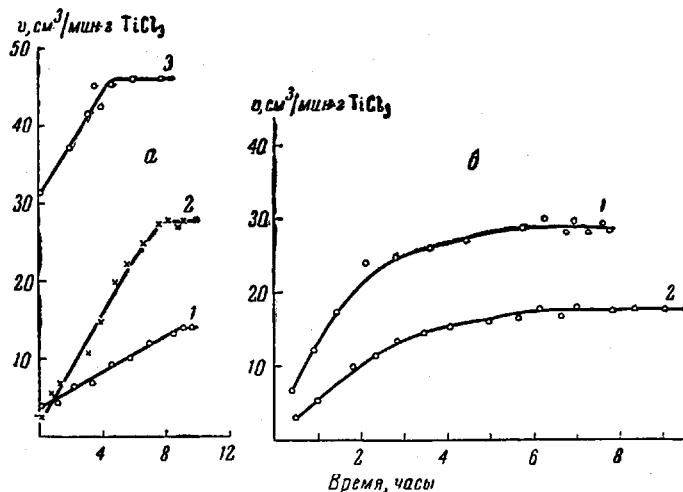


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации этилена в присутствии $\alpha\text{-TiCl}_3$ от концентрации: а — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, б — $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

а: молярное отношение $\text{MeR}_n/\text{TiCl}_4$: 1 — 1 : 1; 2 — 5,5 : 1; 3 — 10 : 1.
б: молярное отношение $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2/\text{TiCl}_4$: 1 — 10 : 1; 2 — 2 : 1.

$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ и $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ также зависит от их концентрации (табл. 1 и рис. 2, б). Однако изменение скорости с изменением концентрации $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ и $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, по сравнению с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ относительно не-

Таблица 1

Влияние природы металлоорганической компоненты комбинированного катализатора на скорость, энергию активации процесса полимеризации этилена при 40° и характеристическую вязкость образующихся полимеров

MeR_n	Молярное отношение Me/Ti	Скорость по- лимеризации C_2H_4 , v , $\text{cm}^3/\text{мин} \cdot \text{г TiCl}_4$	Энергия актива- ции, v ккал/моль	[η], д.л/г
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	2,0	200	106,0	7,3
То же	10,7	200	110,0	8,4
$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$	2,0	200	57,5	8,6
То же	10,0*	200	105,0	8,7
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	1,0	200	14,6	7,5
То же	2,0	200	19,9	8,4
"	5,5	200	30,8	8,2
"	10,0*	200	47,5	8,0
$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2,1	400**	18,0	8,7***
То же	10,0	400	28,8	9,1

* Скорость полимеризации этилена при соотношении $\text{Me}/\text{Ti} \approx 10$ для $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, по-видимому, соответствует насыщению поверхности активными центрами. В соответствии с данными [7], в условиях насыщения поверхности отношение числа активных центров в присутствии $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ к соответствующему значению для $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ близко к двум. ** Скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера, поэтому скорость, измеряемая в нашем случае по изменению объема этилена в газовой фазе, не зависит от давления. *** Данные получены при относительном постоянстве числа активных центров с изменением температуры (см. [8]).

велико. Возрастание стационарной скорости полимеризации этилена в присутствии этих систем при увеличении концентрации металлаликала говорит в пользу предположения о равновесном характере реакции образования

активных центров в комбинированных катализаторах, т. е. согласуется с представлениями о комплексной природе активных центров. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в [8]. В присутствии LiC_2H_5 — и $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ — $\alpha\text{-TiCl}_3$ полимеризация этилена не имела места. Аналогичные результаты для системы LiC_2H_5 — $\alpha\text{-TiCl}_3$ были получены в работе [10].

Влияние природы металлоорганической компоненты катализатора на процесс полимеризации этилена в присутствии $\beta\text{-TiCl}_3$. В качестве металлоорганических компонент комбинированного катализатора исследовали соединения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, LiC_2H_5 и $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

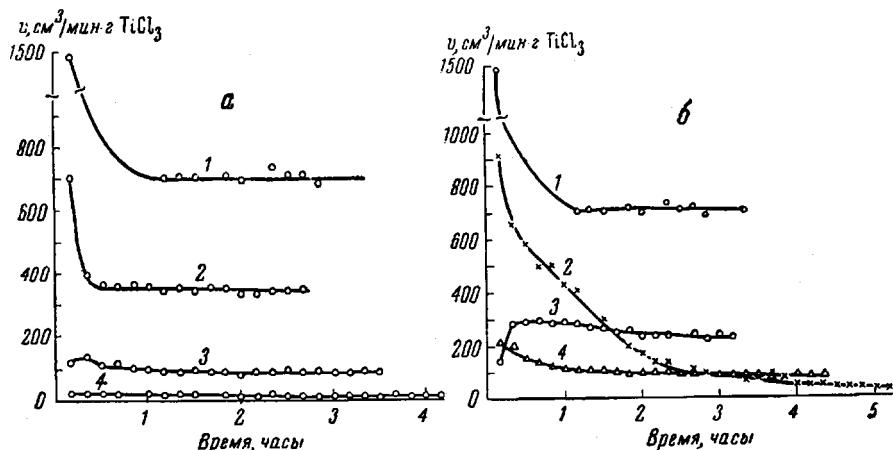


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации этилена в присутствии систем $\beta\text{-TiCl}_3 - \text{MeR}_n$, где: *a* — $\text{Me} = \text{Al}$, а R — различные группы; *б* — Me — различные металлы, а R — этильная группа. Этилен вводили через 5 мин. после смешения компонентов катализатора.

a: 1 — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; 2 — $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$; 3 — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$; 4 — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$;
б: 1 — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; 2 — $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; 3 — $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; 4 — LiC_2H_5

Полимеризацию этилена проводили при 25 и 15° и давлении 100 и 200 мм рт. ст. Компоненты катализатора смешивали при 25° и, после выдерживания при непрерывном перемешивании в течение 5 мин., вводили этилен. Молярное соотношение Me/Ti составляло 1 : 1 и 2 : 1.

Кинетические кривые полимеризации этилена в присутствии различных металлоорганических компонент показаны на рис. 3, *a* и *б*. Из рисунка видно, что скорость полимеризации этилена зависит как от природы металла, так и от природы связанных с ним алкильных групп в металлоорганической компоненте катализатора. Каталитические системы на основе $\beta\text{-TiCl}_3$, в отличие от систем на основе $\alpha\text{-TiCl}_3$, нестабильны и их каталитическая активность понижалась во времени. Степень понижения активности во времени зависела от природы металлоорганической компоненты. Наименьшей стабильностью обладала каталитическая система с $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Нестабильность этих систем связана, вероятно, с восстановлением $\beta\text{-TiCl}_3$ до более низкого валентного состояния. В пользу этого предположения говорят данные о полимеризации бутадиена в присутствии катализитической системы на основе соединений Ti, полученных нами, после предварительной обработки $\beta\text{-TiCl}_3$ при комнатной температуре $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. После отмычки $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ вводили $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. При проведении полимеризации бутадиена на такой катализитической системе был получен полимер с преобладанием 1,4-транс-структур (транс-1,4 — 69%, цис-1,4 — 20,9%; 1,2 — 10,1%). Аналогичные данные получены при замене $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ на $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$.

В присутствии катализитической системы $\beta\text{-TiCl}_3 - \text{AlR}_2\text{Cl}$ образуется полибутадиен с преобладанием 1,4-*цис*-структур [2].

Таким образом, изменение восстанавливающей способности металлалкила ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 > \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$) приводит к изменению структуры полибутадиена, так как при переходе $\beta\text{-TiCl}_3$ в более низкое валентное состояние, по-видимому, изменяется его координирующая способность.

Таблица 2

Влияние природы металлоорганической компоненты системы $\beta\text{-TiCl}_3 - \text{MeR}_n$ на энергию активации скорости полимеризации и характеристические вязкости полиэтиленов

MeR_n	Молярное отношение Me/Ti	Энергия активации, ккал/моль	$[\eta]$, д.л./г
$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$	1,1	7,3	18,5
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	1,0	8,9	9,4
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1,0	6,9*	10,3
$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1,3	7,2	2,9
LiC_2H_5	2,2	10,9	17,5
$\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1,1	10,8	14,1
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1,0	13,8	6,6

* Величина энергии активации получена в интервале 0—15°.

Значения энергий активации скоростей полимеризации и характеристических вязкостей полученных образцов полиэтилена для исследованных катализитических систем приведены в табл. 2.

Согласно данным табл. 2, характеристические вязкости полимеров существенно зависят от природы металлоорганической компоненты катализатора. Особенно низким молекулярным весом в случае $\beta\text{-TiCl}_3$, как и $\alpha\text{-TiCl}_3$, характеризуется полиэтилен, полученный в присутствии катализитической системы с $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Выражаем благодарность Н. Н. Корнееву и Г. Б. Сахаровской за синтез алюминийорганических соединений и А. А. Фурману с сотрудниками за представление нам $\alpha\text{-TiCl}_3$.

Выводы

1. Получены данные, характеризующие особенности кинетики полимеризации этилена и молекулярные веса полиэтиленов в присутствии комбинированных катализаторов на основе α - и $\beta\text{-TiCl}_3$ в присутствии различных металлалкилов.

2. Показано, что изменение природы металлалкила, а также кристаллической модификации TiCl_3 мало влияет на энергию активации процесса полимеризации этилена.

3. Найдено, что для катализитических систем $\alpha\text{-TiCl}_3$ с $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ стационарная скорость полимеризации этилена увеличивается, а индукционный период уменьшается с ростом концентрации металлалкила, что говорит в пользу представлений о комплексной природе активного центра.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
7 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Фирсов, Н. Д. Сандомирская, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1352, 1961.
 2. Дж. Натта, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 112.
 3. Л. М. Лановская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 2, 1391, 1960.
 4. Сб. Синтезы органических препаратов, т. 2, Изд. ин. лит., 1949, стр. 249.
- 12 Высокомолекулярные соединения, № 4

5. W. Strohmeier, Chem. Ber., **88**, 1218, 1955.
 6. G. Natta, J. Pasquon, E. Giachetti, Makromolek. Chem., **24**, 258, 1957.
 7. G. Natta, Gazz. chim. ital., **89**, 89, 1959.
 8. Л. М. Лановская, Н. В. Макледова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **7**, 747, 1965.
 9. А. П. Фирсов, Б. Н. Кашпоров, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **6**, 352, 1964.
 10. В. Н. Згонник, В. А. Кропачев, Н. И. Николаев, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1960, 2156.
-

POLYMERIZATION OF ETHYLENE IN THE PRESENCE
OF VARIOUS COMPOSITE CATALYSTS BASED ON $TiCl_3$

L. M. Lanovskaya, N. V. Makletsova, A. R. Gantmakher,
S. S. Medvedev

S u m m a r y

The kinetic method has been used to investigate the nature of the active centers in a composite catalyst based on $TiCl_3$. It has been shown that change in the crystal modification of $TiCl_3$ (α - or β -form) and the nature of the organometallic component (MeR_n) little affects the energy of ethylene polymerization. It has been found that in the presence of α - $TiCl_3$ in combination with $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al(iso-C_4H_9)_3$ and $Zn(C_2H_5)_2$ a large excess of alkylmetal is required to saturate the surface with active centers. According to the data obtained catalytic systems based on β - $TiCl_3$ are unstable apparently due to reduction of the latter by alkylmetals. The extent of the diminution of catalytic activity with time depends on the nature of the alkylmetal. The assumption of reduction of β - $TiCl_3$ by MeR_n compounds is confirmed by structural data on polybutadiene prepared in the presence of alkylmetals with varying reducing capacities.
