

УДК 66.095.264

О ПРИРОДЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ ПРОЦЕССАХ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ КОМБИНИРОВАННЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ  $TiCl_3$

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

Вопрос о строении катализитической системы в комбинированном катализаторе ( $TiCl_3 - MeR_n$ ) и роли в ней металлалкила ( $MeR_n$ ) до сих пор не выяснен. Большинство исследователей относят процессы полимеризации олефинов в присутствии таких систем к анионно-координационному типу, в котором определяющую роль играет связь  $M_I - R$  ( $M_I$  — металл переходной группы). Согласно представлениям, развитым в работах [1—4], связь  $MeR$  является частью катализитического комплекса. Наряду с этим предполагается, что роль металлалкилов в этих процессах сводится к алкилированию титановой компоненты [5, 6]. В основу таких представлений легли данные, полученные в работе [5], согласно которым природа металла в металлалкильной компоненте катализатора не влияет на состав совместных полимеров этилена с пропиленом. Однако на основании опубликованных данных нельзя было сделать однозначный выбор в пользу одного из указанных выше механизмов процесса полимеризации.

В работе [7] для выяснения вопроса о природе активных центров в комбинированном катализаторе на основе  $TiCl_3$  были привлечены кинетические методы исследования.

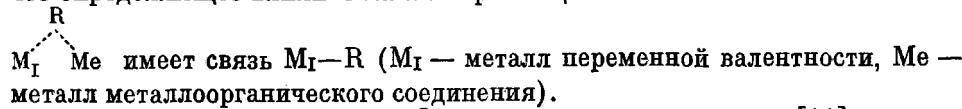
В настоящем сообщении на основе анализа данных [7] и некоторых новых результатов рассматривается вопрос о природе активных центров в комбинированном катализаторе с  $TiCl_3$ .

Согласно [7], катализитические системы на основе  $\alpha$ - $TiCl_3$  с различными  $Al$ -алкилами и  $Zn(C_2H_5)_2$  довольно стабильны, в то время как скорость полимеризации этилена в присутствии катализатора  $\beta$ - $TiCl_3$  и различных металлалкилов понижалась во времени, что, по-видимому, обусловлено восстановлением  $\beta$ - $TiCl_3$  металлоорганическими соединениями. В пользу такого предположения говорят данные об изменении структуры полибутадиена, полученного в присутствии  $\beta$ - $TiCl_3$  и металлалкилов с различной восстанавливющей способностью [7]. Скорость восстановления зависела от природы металлалкила. Наибольшее уменьшение активности во времени наблюдалось для катализитической системы с  $Mg(C_2H_5)_2$ . Наименее резкое падение скорости имело место для  $Al(C_2H_5)_2Cl$  и  $Zn(C_2H_5)_2$ .

Полимеризация этилена в присутствии  $\alpha$ - $TiCl_3$  с  $Mg(C_2H_5)_2$  и  $LiC_2H_5$  не имела места, что, по-видимому, связано с быстрым и глубоким восстановлением молекул  $TiCl_3$  на поверхности этих систем [8].

Значения энергии активации реакции роста цепи в присутствии  $Al(C_2H_5)_3$ ,  $Al(iso-C_4H_9)_3$ ,  $Zn(C_2H_5)_2$  и  $Al(C_2H_5)_2Cl$  для  $\alpha$ - и  $\beta$ - $TiCl_3$  (для  $\alpha$ - $TiCl_3 - Zn(C_2H_5)_2$  и систем на основе  $\beta$ - $TiCl_3$  в условиях сохранения

постоянства активных центров) были близки и мало зависели от природы металла-катализатора. Малая зависимость энергии активации роста цепи от металла металла-катализатора, найденная нами и в работе [9], и резкое изменение энергии активации с изменением переходного металла [10] указывают на то, что определяющее влияние на акты роста цепи в комплексе



Согласно полученным нами [7] и литературным данным [11], полимеризация олефинов с комбинированными катализаторами на основе  $\alpha\text{-TiCl}_3$  и алюминийалкилов после некоторого индукционного периода, связанного, как предполагалось в [11], с диспергированием катализатора в ходе процесса, протекает с постоянной скоростью, определяемой скоростью роста цепи. В отличие от указанных, системы  $\alpha\text{-TiCl}_3$  с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  и, особенно  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  характеризуются значительно более высокой продолжительностью начального периода возрастания скорости полимеризации этилена [7], что возможно связано с относительно низкой скоростью полимеризации в этих системах при соотношении  $\text{Me}/\text{Ti} \sim 2$ . По литературным данным [2], для катализатора  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , начиная с довольно низких значений отношения  $\text{Al}/\text{Ti}^*$  скорость полимеризации не зависит от концентрации  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

Для  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (рис. 3, [7]),  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  (табл. 1, [7]) и особенно  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  (рис. 2, [7]), для которого концентрация мономерной формы вследствие возможной повышенной устойчивости ассоциатов относительно невелика, стационарная скорость полимеризации возрастала с ростом концентрации металла-катализатора. Из приведенных данных следует, что при соотношении  $\text{Al}/\text{Ti} \sim 1$  равновесное распределение молекул между мономерной формой, ассоциатами и комплексами с  $\text{TiCl}_3$  таково, что число активных центров на поверхности катализатора значительно ниже максимально возможного. Только при высоких соотношениях  $\text{Al}/\text{Ti}$  равновесная концентрация активных центров соответствует насыщению поверхности. В соответствии с этим необходимо сравнивать влияние различных металла-катализаторов на скорость полимеризации этилена при насыщении поверхности  $\text{TiCl}_3$  металла-катализаторами, т. е. при одинаковой концентрации активных центров. В этих условиях скорость полимеризации этилена с катализаторами на основе  $\alpha\text{-TiCl}_3$  в зависимости от природы изученных металла-катализаторов изменяется согласно ряду  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} < \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 < \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

При одинаковом соотношении  $\text{MeR}_n/\text{TiCl}_3 \sim 2$ , т. е. при различной концентрации активных центров на поверхности  $\text{TiCl}_3$  для разных  $\text{MeR}_n$ , скорость полимеризации этилена в присутствии  $\alpha\text{-TiCl}_3$  определяется рядом  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} < \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 < \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

Зависимость равновесной концентрации активных центров на поверхности  $\alpha\text{-TiCl}_3$  от концентрации металла-катализаторов, найденная нами для  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  при полимеризации этилена, как и данные для системы  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \alpha\text{-TiCl}_3$  — пропилен [12], говорят в пользу представлений о комплексной, равновесной природе активных центров в комбинированном катализаторе.

Согласно представлениям, развиваемым в наших работах [3, 4], активные центры на поверхности комбинированного катализатора представляют собой комплексные соединения  $\text{TiCl}_3$  с металла-катализаторами с мостиковыми

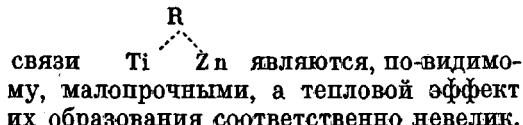
$$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ti} - \text{Me} \end{array}$$

электронодефицитными связями и роль металла-катализатора сводится не только к алкилированию титана, но также к стабилизации связи  $\text{Ti} \dots \text{R}$  в соединениях титана в низших степенях валентности. Некоторым

\* Условное обозначение отношения молярных концентраций металла-катализатора к  $\text{TiCl}_3$ .

подтверждением комплексной, равновесной природы активных центров могут служить данные, полученные нами при изучении температурной зависимости скорости полимеризации этилена для катализитической системы  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Как известно, молекулы  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  не ассоциированы. В соответствии с этим можно предполагать, что способность образовывать комплексные соединения с электронодефицитными связями для  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  является пониженной. В связи с этим мостиковые



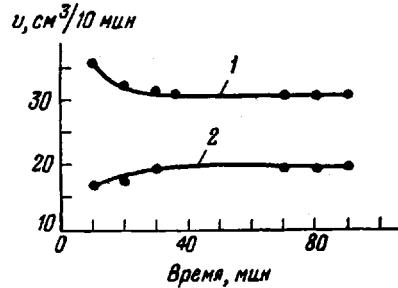
Одной из причин относительно низких молекулярных весов полимеров, полученных в присутствии катализатора  $\text{TiCl}_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  также является, по-видимому, малая стабильность этого комплексного катализатора, что обуславливает большую вероятность обмена полимерного радикала в растущем активном центре с  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  в растворе, по сравнению с катализаторами  $\text{TiCl}_3$  с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  в присутствии которых, как следует из таблицы 1 [7], молекулярный вес мало зависит от концентрации металлаликала.

Предположение о малой устойчивости комплексов  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  с  $\alpha\text{-TiCl}_3$  подтверждается тем, что стационарная скорость с изменением температуры устанавливается после некоторого начального периода (см. рисунок). При этом скорость полимеризации и, следовательно, концентрация активных центров в начальный период, при переходе от полимеризации при более высокой температуре ( $40^\circ$ ) к более низкой ( $25^\circ$ ), была ниже стационарного значения и обратное соотношение начальной и стационарной скоростей имело место при переходе от более низкой к более высокой температуре. Из этих данных следует, что для катализитической системы  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \alpha\text{-TiCl}_3$  с изменением температуры меняется концентрация активных центров, причем это изменение является обратимым, но равновесная концентрация активных центров устанавливается не мгновенно, а в течение некоторого периода.

В соответствии с этим, для данной катализитической системы значение энергии активации в стационарном периоде процесса, определяемое как энергией активации роста цепи, так и тепловым эффектом образования комплекса, ниже, чем в неравновесных условиях при сохранении относительного постоянства числа активных центров (конечный период при  $40^\circ$  (рисунок, кривая 1) и начальный при  $25^\circ$  (кривая 2) при переходе от  $40^\circ$  к  $25^\circ$ ). Из сопоставления наших данных с результатами [12] следует, что с  $\alpha\text{-TiCl}_3$  при замене  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  на  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  скорость полимеризации понижается  $\sim$  в 100 раз для пропилена и  $\sim$  в 5 раз для этилена, т. е. прочность


  
 мостичной связи  $\text{Li} \cdots \text{Zn}$  резко возрастает при переходе от пропилена к этилену.

При исследовании катализитических систем  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  или  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  в области более высоких температур ( $40-65^\circ$ ) было найдено, что температурный коэффициент реакции полимеризации для  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  понижался по сравнению с температурным коэффициентом при  $25-40^\circ$ , т. е. и в этих системах суммарное значение энергии активации определялось как тепловым эффектом реакции образования активных центров, так и энергией активации роста цепи.



Влияние исходной температуры на скорость полимеризации этилена в присутствии системы  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ : 1 —  $40^\circ$ ; 2 —  $25^\circ$

Таким образом, данные, полученные при помощи модельных систем  $\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  —  $\alpha\text{-TiCl}_3$  и  $\text{Zn(C}_2\text{H}_5)_2$  —  $\alpha\text{-TiCl}_3$ , вследствие их своеобразных особенностей, говорят в пользу представлений о равновесной, комплексной природе активных центров в комбинированных катализаторах.

### Выводы

1. На модельных системах  $\alpha\text{-TiCl}_3$  —  $\text{Zn(C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  кинетическим методом показано, что концентрация активных центров обратимо меняется с изменением температуры.
2. На основании анализа кинетических данных, полученных при полимеризации этилена в присутствии  $\alpha\text{-TiCl}_3$  и  $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3$  и  $\text{Zn(C}_2\text{H}_5)_2$ , сделан вывод о равновесном характере реакции образования активных центров в комбинированном катализаторе.
3. Установленный равновесный характер реакции инициирования говорит в пользу представлений о комплексной природе активных центров в комбинированном катализаторе.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
7 VII 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Patat, H. Sinn, *Angew. Chem.*, **70**, 496, 1958.
2. C. Natta, J. Pasquon, *Advances in Catalysis*, v. XI, 1959, p. 1.
3. Л. М. Лановская, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **2**, 1391, 1960.
4. Л. М. Лановская, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **2**, 1655, 1960.
5. W. L. Carrick, F. J. Karol, G. L. Karpinka, J. J. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1502, 1960.
6. W. L. Carrick, A. G. Chasag, J. J. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5319, 1960.
7. Л. М. Лановская, Н. В. Макледова, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **7**, 741, 1965.
8. В. Н. Згонник, В. А. Кропачев, Н. И. Николаев, Б. А. Долгоплоск, *Изв. АН СССР, Отд. хим. н.*, 1960, 2156.
9. А. П. Фирсов, Н. Д. Сандомирская, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **3**, 1352, 1961.
10. Дж. Натта, *Химия и технол. полимеров*, 1960, № 7—8, 112.
11. G. Natta, J. Pasquon, E. Giachetti, *Makromolek. Chem.*, **24**, 258, 1957.
12. А. П. Фирсов, Б. Н. Карапоров, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **6**, 352, 1964.

---

### THE NATURE OF THE ACTIVE CENTERS IN POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF COMPOSITE $\text{TiCl}_3$ CATALYSTS

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

#### Summary

Earlier [7] and new data on the polymerization kinetics of ethylene in the presence of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{TiCl}_3$  and varying alkylmetallic compounds ( $\text{MeR}_n$ ) are discussed. The equilibrium character of active center formation in the composite catalyst has been inferred from the kinetic data on the increase in initiating rate and in the steady state rate of ethylene polymerization in the presence of the catalytic system based on  $\alpha\text{-TiCl}_3$  and  $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3$  and  $\text{Zn(C}_2\text{H}_5)_2$ . It has been shown kinetically that in the presence of the  $\alpha\text{-TiCl}_3$  —  $\text{Zn(C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3$  and  $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  catalyst the concentration of active centers reversibly changes with temperature. An analysis of the results obtained favors concept that the active centers in the composite catalyst are complex compounds of  $\text{TiCl}_3$  —  $\text{MeR}_n$ .