

УДК 66.095.264:678.742

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ  
НОВОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ  
НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО АЛЮМИНИЙАЛКИЛА**

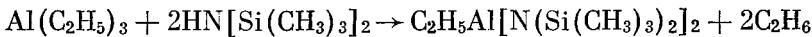
**Г. А. Баранова, Н. Н. Корнеев, Б. А. Кренцель,  
Л. Л. Стоцкая**

Сравнение свойств полиэтилена, полученного в присутствии растворимых катализитических систем, включающих соли ванадия и титана [1], привело к выводу, что химическая структура макромолекул и свойства полиэтилена определяются не растворимостью катализатора полимеризации, а природой активного центра роста полимерной цепи.

Решение этой крайне интересной с теоретической и практической точек зрения проблемы (выяснение влияния природы активного центра комплексного катализатора на течение полимеризации) побудило к поиску новой модельной катализитической системы. Обязательной характеристикой такой системы должно было быть образование одной и той же алюминий-органической компонентой солями различных переходных металлов гомогенного и гетерогенного катализитических комплексов, эффективных в полимеризации этилена. Это условие можно было бы реализовать, если бы имелось алюминийорганическое соединение, являющееся слабым восстановителем соли одного переходного металла (для сохранения гомогенности системы) и вместе с тем достаточно сильным восстановителем соли другого переходного металла, лучше всего ванадия.

Нами было установлено, что такой металлоорганической компонентой катализатора полимеризации этилена может быть новое, ранее не известное соединение — бис-(гексаметилдисилацо)этяилалюминий (ГМДСЭА)  $C_2H_5Al[N(Si(CH_3)_3)_2]_2$ .

ГМДСЭА легко образуется при взаимодействии триэтилалюминия с гексаметилдисилацаном при  $60-70^\circ$  в атмосфере инертного газа:



Реакция ведется до прекращения выделения газа и проходит с хорошим выходом (около 80%); реакция экзотермична.

ГМДСЭА непирофорен. Это бесцветная вязкая жидкость с т. кип.  $163-164^\circ / 12\text{ mm}$  и  $121-122^\circ / 3\text{ mm}$ ,  $d_4^{20} 0,903$ ,  $n_D^{19} 1,4735$  и мол. весом 376,0.

Найдено, %: С 44,4; Н 11,2; Al 7,2; Si 29,5; N 7,7 (по разности)

$C_{14}H_{11}N_2AlSi_4$ . Вычислено, %: С 44,7; Н 10,9; Al 7,19; Si 29,8; N 7,4

При взаимодействии с  $VCl_4$  ГМДСЭА образует нерастворимый в углеводородах комплекс темно-коричневого цвета. Очевидно,  $VCl_4$  восстанавливается до соединений низшей валентности, выпадающих в осадок, как это имеет место в обычных циглеровских катализаторах.

Полимеризация этилена в присутствии указанного катализитического комплекса идет с большой скоростью, но так же как и в случае гомогенной системы  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 + \text{AlBr}_3 + \text{VCl}_4$  быстро прекращается (рис. 1). Следовательно, время роста полимерных цепей зависит не от наличия или

отсутствия твердой поверхности в катализитическом комплексе, а определяется природой активного центра.

Температура плавления полимера, полученного в присутствии указанного гетерогенного катализатора, была такой же высокой, как и у полиэтилена, синтезированного в присутствии растворимой катализитической системы  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 + \text{AlBr}_3 + \text{VCl}_4$  (температура исчезновения последнего кристалла в поляризационном микроскопе была  $144^\circ$ ). Это обстоятельство, так же как и приведен-

ные на рис. 2 ИК-спектры, свидетельствует о высокой линейности полиэтилена, получаемого в присутствии катализаторов, содержащих в качестве соли переходного металла  $\text{VCl}_4$  вне зависимости от наличия поверхности.

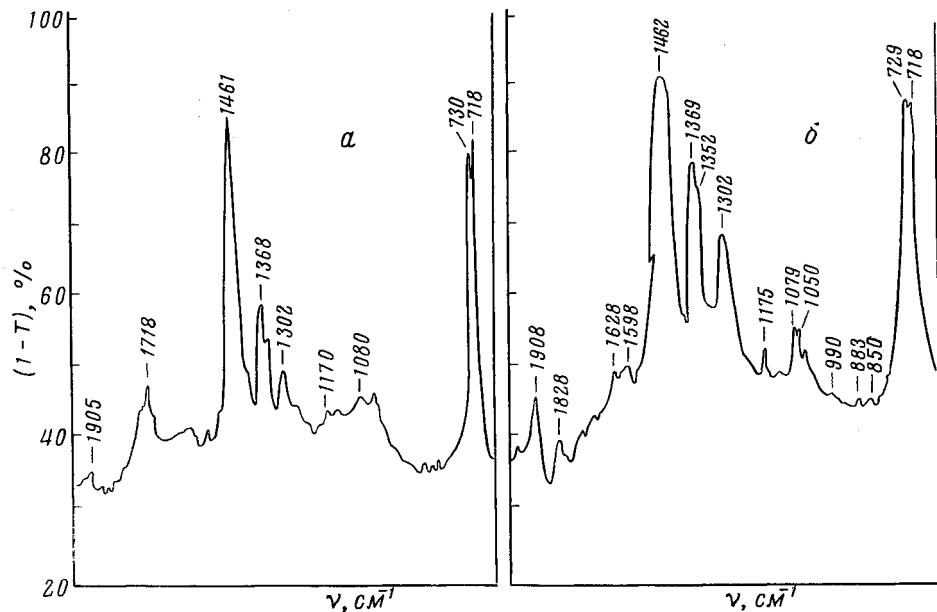


Рис. 2. ИК-спектр полиэтилена, полученного в присутствии:  
 $a$  — гетерогенного катализатора, содержащего в качестве соли переходного металла  $\text{VCl}_4$ ;  
 $b$  — растворимой катализитической системы  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 + \text{AlBr}_3 + \text{VCl}_4$ .

Термомеханическая кривая, снятая для полиэтилена, синтезированного в присутствии гетерогенной катализитической системы ГМДСЭА +  $\text{VCl}_4$  (рис. 3), так же как и в случае ранее изученной гомогенной системы  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 + \text{AlBr}_3 + \text{VCl}_4$  [1], указывает на наличие большой области высокоэластического состояния и высокую температуру текучести, превышающую температуру разложения полимера (порядка  $330—350^\circ$ ).

Таким образом, термомеханическое поведение полимера также не зависит от наличия поверхности в катализаторе.

По имеющимся данным [2],  $TiCl_4$  значительно труднее и менее глубоко восстанавливается до соединений низших валентностей, чем  $VC\bar{I}_4$ . И действительно, при замене четыреххлористого ванадия четыреххлори-

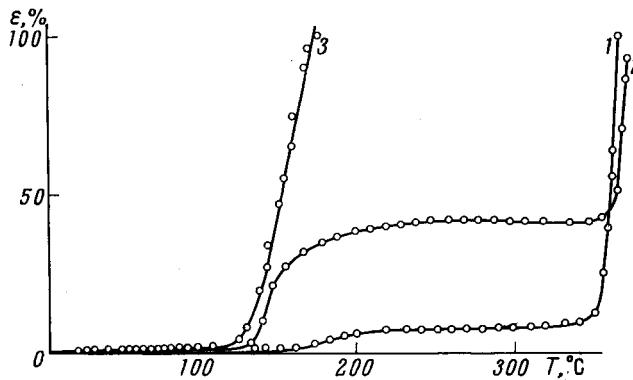
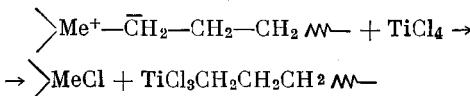


Рис. 3. Термомеханическая кривая полиэтилена, полученного в присутствии:

1 — гетерогенного катализатора ГМДСЭА +  $VCl_4$ ; 2 — растворимой катализитической системы  $Sn(C_6H_5)_2 + AlBr_3 + VCl_4$ ; 3 — растворимого катализатора ГМДСЭА +  $TiCl_4$

стым титаном нам удалось получить с ГМДСЭА истинно растворимый в реакционной среде катализитический комплекс оранжевого цвета (гомогенность была подтверждена отсутствием эффекта Тиндаля).

Для образования активного катализитического комплекса, как показали опыты по полимеризации этилена (табл. 1), наиболее благоприятным мольным отношением  $TiCl_4 : Al$ -органическая компонента является 2 : 1. Дальнейшее увеличение количества  $TiCl_4$  на выход полимера никакого влияния не оказывает, но молекулярный вес полимера при этом понижается, так как, вероятно, на  $TiCl_4$  происходит обрыв цепи:



Полимеризация этилена в присутствии новой растворимой катализитической системы идет длительное время практически с постоянной скоростью и почти полной конверсией мономера (рис. 4). Незначительное понижение общей скорости полимеризации в конце опыта можно объяснить тем, что образующиеся молекулы полимера, нерастворимые в реакционной среде, блокируют часть активных центров катализитического комплекса и затрудняют к ним доступ мономера. С этой точки зрения интересно было провести полимеризацию этилена в таком растворителе, в котором растворялся бы полимер. Однако экспериментально осуществить это не удалось, так как полиэтилен растворяется только при высоких температурах (порядка  $90^\circ$  и выше), при которых катализитический комплекс теряет свою активность.

Таблица 1  
Зависимость выхода полиэтилена и его молекулярного веса от мольного отношения  $TiCl_4 : ГМДСЭА$   
(Температура реакции  $52^\circ$ ;  
растворитель — циклогексан)

Мольное соотношение $TiCl_4 : ГМДСЭА$	Выход полиэтилена, г/г ГМДСЭА	$[\eta]$ , д.л./г (декалин, $120^\circ$ )
1:3	0,1	—
2:3	0,2	—
1:1	0,3	—
4:3	0,8	—
2:1	5,2*	0,8
3:1	5,6	0,55
3,5:1	5,0	0,46
4:1	5,5	0,37

\* В этой серии опытов мы не стремились к достижению максимально возможного выхода полиэтилена в присутствии новой катализитической системы. Как показали наши последние опыты, удельный выход полимера может быть увеличен во много раз.

Для объяснения наблюдаемого влияния мольного соотношения компонентов катализатора на активность системы при полимеризации этилена нами была изучена восстанавливающая способность ГМДСЭА по отношению к  $TiCl_4$  при различных условиях (табл. 2).

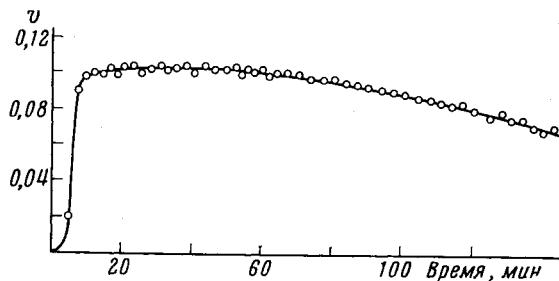


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации этилена  $v$  (г  $C_2H_4$  / мин · г ГМДСЭА) от времени (катализатор — растворимая система ГМДСЭА +  $TiCl_4$ )

Непонятное на первый взгляд восстановление титана при уменьшении содержания алюминийорганической компоненты может быть объяснено тем, что при взаимодействии ГМДСЭА с  $TiCl_4$  наряду с реакцией алкили-

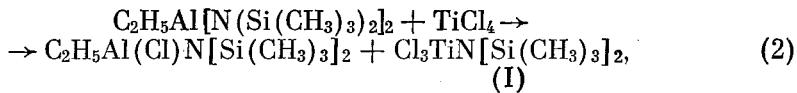
Таблица 2

Восстанавливающая способность ГМДСЭА по отношению к  $TiCl_4$  при различных условиях

Мольное соотношение $TiCl_4$ :ГМДСЭА	Температура реакции, °C	Время взаимодействия компонентов, часы	Степень восстановления титана до $Ti^{3+}$ , %
1:3	60	1,0	—
1:1	60	1,0	—
2:1	60	1,0	—
3:1	20	2,0	—
3:1	40	0,5	—
3:1	40	2,0	1,5
3:1	60	0,5	0,25
3:1	60	1,0	0,7
3:1	60	2,0	2,1
3:1*	60	2,0	10,8*

\* В этом опыте концентрация ГМДСЭА в реакционной среде равна 0,0007 моль/л, а во всех остальных опытах — 0,0002 моль/л.

рования (1) идет реакция аминирования титана (2) [3]:



причем реакция (2) протекает со значительно большей скоростью, чем реакция (1).

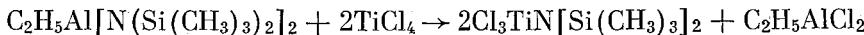
Если исходить из этого предположения, то в избытке алюминийорганического соединения должно происходить полное аминирование титана, и трехвалентный титан образовываться не будет.

Связь  $Ti-N$  в образующемся соединении I, хотя по полярности и близка к связи  $Ti-C$ , но очевидно не является активным центром роста поли-

мерной цепи, о чем свидетельствуют экспериментальные данные, приведенные в табл. 1.

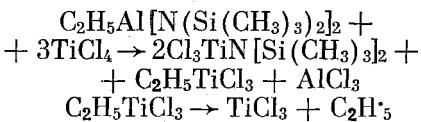
Внедрение первой молекулы мономера по связи Ti—N реализуется гораздо труднее, чем по связи Ti—C. Именно этой самой первой стадией полиприсоединения (внедрением первой молекулы мономера в катализитический комплекс) и должна отличаться полимеризация этилена на рассматриваемой катализитической системе от полимеризации на катализаторах типа Циглера. Действительно, если бы молекула олефина внедрилась по связи металла — азот, то возникла бы связь металла — углерод, и присоединение последующих молекул мономера происходило бы так же, как и при использовании обычных алюминийалкилов.

При двукратном избытке  $TiCl_4$ , по нашему мнению, имеет место следующая реакция:



Образующийся этилалюминийдихлорид обладает, как известно, слабой восстанавливающей способностью. Поэтому в изучаемых условиях при мольном отношении  $TiCl_4$ :  
ГМДСЭА, равном 2 : 1, образования трехвалентного титана не наблюдалось. Однако алкилирующая способность  $C_2H_5AlCl_2$  достаточна для образования катализитического комплекса, активного при полимеризации этилена (см. табл. 1).

При трехкратном избытке  $TiCl_4$ , помимо реакции аминирования двух молекул  $TiCl_4$ , имеет место алкилирование третьей молекулы  $TiCl_4$ , сопровождающееся восстановлением титана:



Мы заметим, что реакция полимеризации этилена в присутствии системы ГМДСЭА +  $TiCl_4$  имеет некоторый индукционный период. В растворителях парафинового ряда (гексане, гептане, цетане) и циклогексане этот период равен 4–5 мин., а в ароматических растворителях (бензоле, толуоле, ксиолах и других) — 1–2 мин. Наличие индукционного периода, вероятно, связано со временем образования активного катализитического комплекса, включающего молекулу мономера. Подтверждением этого служит изменение окраски раствора в момент окончания индукционного периода (от бледно-желтого к оранжевому), обусловленное комплексообразованием этилена с переходным металлом, в данном случае титаном. Аналогичное изменение окраски раствора при связывании в комплекс титанового катиона с молекулой олефина наблюдалось и раньше [4].

Оптимальная температура полимеризации 50–70°. Ниже этого предела активный катализитический комплекс вообще не образуется, а выше 70° выход полимера резко падал, вероятно, из-за термической неустойчивости

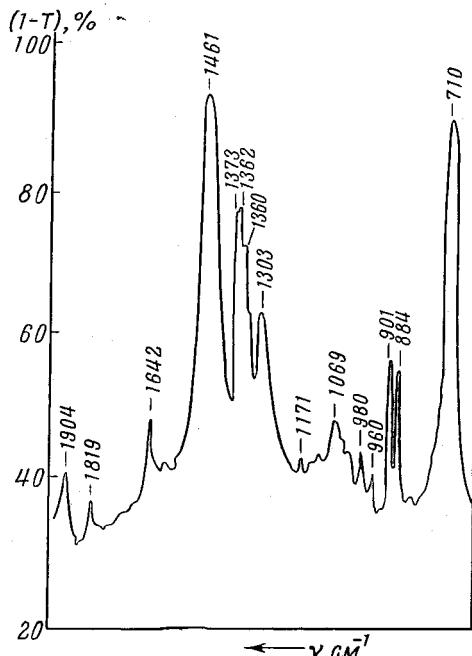


Рис. 5. ИК-спектр полиэтилена, полученного в присутствии растворимой катализитической системы ГМДСЭА +  $TiCl_4$

активного комплекса. Прямой зависимости активности катализитического комплекса от величины дипольного момента растворителя установить не удалось. Однако выход полимера в ароматических углеводородах был значительно выше, чем в парафиновых. Этот экспериментальный факт, по-видимому, объясняется тем, что из-за системы сопряженных связей в ароматических углеводородах понижается энергия активации стадии присоединения первой молекулы мономера к катализитическому комплексу. Это подтверждается также уменьшением индукционного периода реакции полимеризации этилена и понижением общей энергии активации.

Полиэтилен, полученный в присутствии растворимой катализитической системы на основе модифицированного алюминийалкила и  $TiCl_4$ , по своим основным свойствам: химической структуре макромолекул (рис. 5), температуре плавления (температура исчезновения последнего кристалла в поляризационном микроскопе была  $136^\circ$ ), термомеханическому поведению (рис. 3) практически не отличался от обычного полиэтилена, образующегося на гетерогенных катализаторах Циглера ( $AlR_3 + TiCl_4$ ).

Таким образом, механизмы действия гомогенных и гетерогенных катализитических систем в реакциях полимеризации этилена принципиально не различаются. Решающая роль в их действии на структуру макромолекул и свойства полимера принадлежит соединениям переходного металла, участвующим в формировании активного центра роста полимерной цепи вне зависимости от агрегатного состояния катализатора.

### Выводы

1. Предложена и изучена новая непирифорная катализитическая система на основе модифицированного алюминийалкила, содержащего связи  $Al-N$ , и четыреххлористого титана, отличающаяся высокой активностью и способностью катализировать процесс полимеризации этилена в течение длительного времени с постоянной скоростью.

2. Сравнением свойств полиэтилена, полученного в присутствии различных катализитических систем, включающих соли ванадия и титана, показано, что механизмы действия гомогенных и гетерогенных катализитических систем в реакциях полимеризации этилена принципиально не различаются. Решающая роль в их действии на структуру макромолекул и свойства полимера принадлежит соединениям переходного металла.

Институт нефтехимического синтеза  
АН СССР

Поступила в редакцию  
7 V 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Л. Столкая, И. Ф. Лещева, Б. А. Кренцель, Нефтехимия, 4, 43, 1964.
2. G. Bieg, A. Gumboldt, G. Schleitzer. Makromolek. Chem., 58, 43, 1962.
3. H. Bürger, Angew. Chemie, 75, 1109, 1963.
4. H. Bestian, K. Clauss, H. Jensen, E. Prinz, Angew. Chemie, 74, 955, 1962.

### POLYMERIZATION OF ETHYLENE WITH NOVEL CATALYTIC SYSTEM BASED ON MODIFIED ALUMINIUM ALKYL

G. A. Baranova, N. N. Korneev, B. A. Krentsel, L. L. Stotskaya

#### Summary

Novel nonpyroforic highly active catalytic system for ethylene polymerization has been proposed, based on *bis*-(hexamethyldisilazo) ethyl aluminium and  $TiCl_4$ . From the comparison of behaviour of polyethylenes obtained with different catalytic systems based on titanium and vanadium salts it has been suggested that there is no principle difference in mechanism of homogeneous and heterogeneous catalysts. The main regulating role belongs to transition metal compounds regardless aggregate state of the catalyst.