

УДК 66.095.264:678:742

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА
НА КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ
В ПРИСУТСТВИИ СПИРТОВ И ДИЭТИЛЭТОКСИАЛЮМИНИЯ**

С. М. Межиковский, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков

Реакцию полимеризации α -олефинов на комплексных катализаторах обычно прекращают, вводя в систему избыток спирта [1]. Очистку полиолефинов от следов гетерогенной части катализатора в промышленных масштабах также ведут с помощью спирта или его водных растворов. При этом подчеркивается, что, если в процессе производства вновь используется регенерированный растворитель, то следы спирта должны быть тщательно удалены. Аналогичные требования предъявляются и к олефину [2].

Более того, опубликованы результаты исследований, из которых вытекает, что η -бутиловый спирт ингибирует процесс полимеризации пропилена [3]. Пассивирующее действие спиртов констатируется также в [1, 4, 12].

С другой стороны, в недавно опубликованном патенте [5], с правом приоритета еще 1957 г., рекомендуется для повышения эффективности действия комплексных катализаторов полимеризации добавлять в сферу реакции от 1 до 10 молей η -бутанола на 1 кг катализатора.

Увеличение активности катализатора при добавлении к реакционной смеси 2—10 молей спирта на 1 кг катализатора при производстве полиэтилена отмечается и в [6]. Другие авторы распространяют эффект активации спиртом на все олефины [7]. Улучшение действия катализитической композиции при добавлении спиртов наблюдалось также в [8—11].

Использование моноалкоксисиалюминия в качестве сокатализаторов или их добавок к комплексным катализаторам рекомендуется в ряде патентов [13—15]; однако в других работах [16—18] их действие считается пагубным для полимеризации олефинов.

Такие противоречия в литературе, по-видимому, можно объяснить тем, что влияние спирта и алкоксисоединений на свойства комплексных катализаторов, как было нами показано на примере полимеризации пропилена (система α - $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_3$) [19], носит двойственный характер: на ранних стадиях процесса полимеризации наблюдается сильное торможение, убывающее с течением времени, а после достижения стационарного значения скорости последняя оказывается значительно выше, чем в эталонном опыте, где сохранены те же условия, но полностью отсутствует спирт.

Настоящее сообщение является продолжением работы [19] и посвящено изучению кинетики полимеризации пропилена на комплексных катализаторах в присутствии спиртов и моноэтоксицистилалюминия (МЭОДЭА).

Методика эксперимента

Помимо описанных ранее [20, 21] объектов и методов исследований, в настоящей работе использовали следующие вещества и методики. 1. Катализатор ATR фирмы «Stauffer Chemistry Company» согласно анализу содержит 62,3% $TiCl_3$, 22,7% $AlCl_3$, 11,87% $TiCl_2$, 2% $TiCl_4$. Поверхность образца, измеренная по методу БЭТ [22], составляет 22,4 m^2/g .

2. $Al(C_2H_5)_2Cl$ получен перегонкой промышленного продукта над хлористым натрием при 67—68° и остаточном давлении 0,5 мм. В перегнанном продукте отношение $Cl : Al = 1,32$, что близко к теоретическому.

3. $Al(C_2H_5)_2OC_2H_5$ получен медленным алкоголизом $Al(C_2H_5)_3$ с последующей разгонкой, т. кип. 59—60°/0,5 мм. Анализ дистиллата показал: количество органически связанного алюминия — 20,6%, радикалы — 48%, гидриды — отсутствуют, окислоединений — 100%.

4. Метиловый, этиловый, *n*-бутиловый и *n*-гексиловый спирты абсолютизировали многократным кипячением с CaO и последующим добавлением металлического кальция, изопропиловый спирт — кипячением с реактивом Гриньара. Перегонку вели с хлоркальциевой трубкой; т. кип. метиловый спирт 64,7°, этиловый спирт 78,3°, изопропанол 82,2°, *n*-бутанол 108° и *n*-гексиловый спирт 157,2°. Перегнанные продукты не изменяют цвета белого безводного CuSO₄.

5. Концентрацию хлора в гомогенной фазе реакции (α -TiCl₃ и триэтилалюминий (или Al(C₂H₅)₂OC₂H₅)) определяли потенциометрическим титрованием [23] после того, как в токе инертного газа отфильтровывали осадок.

6. Электропроводность растворов определяли в термостатированной ячейке с плавниками электродами по показаниям электронного теромметра E6-3. Постоянная ячейки равна $2,47 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$.

7. За ходом реакции между Al(C₂H₅)₃ и ROH следили по газовыделению при помощи ртутного манометра, откалиброванного по объему реакционной емкости. Анализ выделившегося газа проводили хроматографически.

Результаты эксперимента. Расчеты кинетических параметров процесса

Как видно из рис. 1, на котором приведены типичные аноморфозы кинетических кривых полимеризации пропилена на системе α -TiCl₃—Al(C₂H₅)₃ в конденсированных пропан-пропиленовых смесях

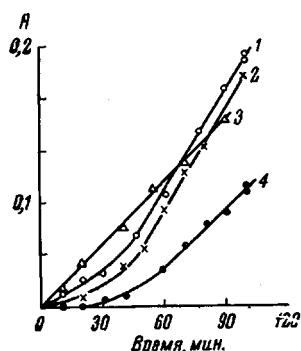


Рис. 1. Аноморфозы кинетических кривых полимеризации пропилена на системе α -TiCl₃—Al(C₂H₅)₃ в присутствии Al(C₂H₅)₂OC₂H₅ и различных способах контакта спирта с компонентами катализатора. Температура опыта 70°

1 — [α -TiCl₃] = $0,161 \cdot 10^{-2}$ моль/л; [Al(C₂H₅)₃] = $0,49 \cdot 10^{-2}$ моль/л; [C₂H₅OH] = $0,132 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $t_{\text{вз}}^*$ спирта с Al(C₂H₅)₃ = 15 мин; 2 — [α -TiCl₃] = $0,20 \cdot 10^{-2}$ моль/л; [Al(C₂H₅)₃] = $0,50 \cdot 10^{-2}$ моль/л; [Al(C₂H₅)₂OC₂H₅] = $0,502 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $t_{\text{вз}}^*$ спирта с Al(C₂H₅)₃ = 30 мин; 3 — [α -TiCl₃] = $0,17 \cdot 10^{-2}$ моль/л; [Al(C₂H₅)₃] = $0,87 \cdot 10^{-2}$ моль/л; [Al(C₂H₅)₂OC₂H₅] = [C₂H₅OH] = 0; 4 — [α -TiCl₃] = $0,207 \cdot 10^{-2}$ моль/л; [Al(C₂H₅)₃] = $0,58 \cdot 10^{-2}$ моль/л; [C₂H₅OH] = $0,114 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $t_{\text{вз}}^*$ спирта с α -TiCl₃ = 10 мин. $A = (1 - \beta_0) \ln \frac{1}{1 - \alpha} + \alpha \beta_0$

в отсутствие спирта (прямая 3) и при разных способах введения C₂H₅OH (кривые 1 и 4), характер кинетики полимеризации меняется в зависимости от наличия спирта, а также от порядка подачи компонентов в реакционную систему.

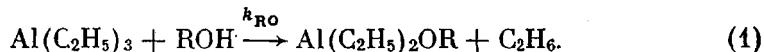
В том случае, когда спирт предварительно контактирует с титансодержащим компонентом катализатора, кинетическую кривую можно условно разделить на три участка. Первый участок — полное ингибирование полимеризации, второй участок — ускорение и третий участок — стационарное течение процесса.

Тогда же, когда спирт первоначально взаимодействует с сокатализатором (алюминийорганическим соединением), то периода индукции не наблюдается; реакция начинается сразу, и после периода ускорения скорость полимеризации становится постоянной.

При добавлении МЭОДЭА к катализитической композиции характер кинетики такой же, как в последнем случае (кривая 2).

Настоящее сообщение посвящено исследованию процесса при условиях, когда примеси предварительно взаимодействовали с гомогенным компонентом катализатора, т. е. α -TiCl₃ вводили после смешения ROH с Al(C₂H₅)₃.

Взаимодействие спиртов с Al(C₂H₅)₃. Известно [24, 25], что реакция между Al(C₂H₅)₃ (ТЭА) и спиртом энергично протекает с выделением этана и образованиемmonoалкоксидиэтилалюминия:



* Продолжительность взаимодействия.

Таблица 1

Данные о газовыделении реакции $\text{ROH} + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в среде *n*-гептана при 20°

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, моль·10 ⁵	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, моль·10 ⁵	изо- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, моль·10 ⁵	CH_3OH , моль·10 ⁵	$\alpha\text{-TiCl}_3$, г	Количество выделившегося газа, моль·10 ⁵			Состав газа
					через 1—3 сек.	через 10 сек.	через 180 сек.	
0,136	0,139	—	—	—	0,135	0,135	0,136	Этан
0,136	0,139	—	—	—	0,134	0,133	0,137	Этан
0,136	0,139	—	—	0,1386	0,148	—	0,149	Этан, следы этилена*
0,136	0,0437	—	—	—	0,043	0,043	—	Этан
0,136	—	0,127	—	—	0,128	0,129	0,131	Этан
0,136	—	—	0,132	—	0,128	0,128	0,128	Этан

* Оценить количество выделившегося этилена не удалось.

Однако в литературе отсутствуют количественные данные, позволяющие рассчитать значение k_{RO} .

Из табл. 1, где приведены данные о газовыделении, полученные при изучении реакции (1), видно, что за первые 1—3 сек. реакция протекает на 95—99%. Если считать, что процесс идет бимолекулярно, то на основании [26]:

$$[\text{ROH}]_{\text{тек}} = \frac{[\text{ROH}]_0}{1 + k_{\text{RO}} [\text{ROH}]_0 \cdot t} \quad (2)$$

где $[\text{ROH}]_{\text{тек}}$ и $[\text{ROH}]_0$ — текущая и начальная концентрации спирта, соответственно, и из (2) можно оценить величину k_{RO} . При 20° для этанола

$$k_{\text{RO}} = 10^6 - 10^7 \text{ л/моль} \cdot \text{сек.} \quad (3)$$

Полученная величина k_{RO} указывает нижнюю границу истинного значения.

Следует также отметить, что величины константы скорости для всех исследованных спиртов, как это следует из табл. 1, лежат в одних пределах.

Таким образом, можно считать, что спирт, введенный в сферу реакции полимеризации пропилена в присутствии ТЭА, практически мгновенно переходит в МЭОДЭА по реакции (1) и временем образования моноалкоксиоединений можно пренебречь.

Этот вывод подтверждается также сравнением кинетических кривых полимеризации пропилена на системе $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с добавками спирта и МЭОДЭА [19].

Влияние $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и МЭОДЭА на процесс полимеризации пропилена. Из данных, приведенных на рис. 1 и в табл. 2, следует, что:

1) пропилен не полимеризуется на системе, где в качестве сокатализатора используется только МЭОДЭА (опыт 19);

2) возможна полимеризация пропилена на системе $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5$, но при этом, как уже отмечалось, появляется период ускорения (рис. 1, кривые 1 и 2);

3) период ускорения уменьшается с увеличением времени взаимодействия ТЭА со спиртом и МЭОДЭА (опыты 7—10 и 20—23);

4) период ускорения увеличивается с увеличением концентрации $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ или МЭОДЭА (опыты 1—5, 12—17);

5) при предварительном контакте ТЭА со спиртом или МЭОДЭА в интервале времен, соизмеримым с продолжительностью проведения про-

Таблица 2

**Влияние C_2H_5OH и $Al(C_2H_5)_2OC_2H_5$ на скорость и $\tau_{ускор}$ полимеризации
пропилена на системе
 $\alpha-TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$**

(70°, среда — конденсированная пропан-пропиленовая смесь)

Опыт, №	Концентрация, моль/л·10 ²				$t_{вз}$, мин.	$k_{ст} \cdot 10^3$, л/мин·г $\cdot TiCl_3$	$k_{нач} \cdot 10^3$, л/мин·г $\cdot TiCl_3$	$\tau_{ускор}$, мин.
	$\alpha-TiCl_3$	$Al(C_2H_5)_3$	C_2H_5OH	$Al(C_2H_5)_2OC_2H_5$				
1	0,172	0,89	0,042	—	15	32,6	—	11
2	0,173	0,84	0,130	—	15	29,0	—	15
3	0,132	0,52	0,123	—	15	33,1	—	20
4	0,161	0,49	0,132	—	15	32,0	—	24
5	0,324	1,00	0,266	—	15	35,7	—	25
6	0,185	0,48	0,311	—	15	15,2	—	47
7	0,168	0,84	0,835	—	15	0	—	—
8	0,163	0,88	0,123	—	1	31,0	—	16
9	0,173	0,84	0,130	—	15	31,0	—	15
10	0,160	0,83	0,128	—	30	31,1	—	7
11	0,151	0,675	0,136	—	90	28,6	—	2
12	0,175	0,93	—	0,039	30	29,8	17,5	12
13	0,187	0,99	—	0,187	30	29,4	16,2	15
14	0,23	1,80	—	0,253	30	34,1	13,5	19
15	0,20	0,50	—	0,502	30	30,6	6,9	36
16	0,22	0,49	—	0,955	30	16,3	3,95	52
17	0,25	0,34	—	1,032	30	11,3	1,2	68
18	0,27	0,21	—	0,935	30	5,8	—	—
19	0,28	0	—	0,893	30	0	—	—
20	0,18	0,89	—	0,129	0	30,8	2,1	40
21	0,18	0,94	—	0,082	0	32,6	1,8	43
22	0,19	0,99	—	0,187	30	29,4	16,2	15
23	0,20	1,09	—	0,237	60	28,7	—	3
24	0,203	1,02	—	0,132	240	27,0	—	0
25*	0,205	0,84	—	0,082	1 сут.	23,7	—	0
26*	0,226	1,12	—	0,093	2 сут.	20,8	—	0
27*	0,142	1,21	—	0,066	6 сут.	19,6	—	0
28*	0,188	0,51	0,287	—	5 сут.	0	—	—
29*	0,227	0,49	—	0,854	5 сут.	0	—	—
30	0,39	1,54	0	0	—	20,7	—	0
31	0,177	0,74	0	0	—	21,3	—	0
32	0,111	0,63	0	0	—	20,1	—	0
33	0,19	0,73	0	0	—	19,8	—	0
34	0,17	0,87	0	0	—	18,9	—	0

* Концентрации указаны для реакции полимеризации. Концентрация реакции (4) много выше, так как смещение и выдержку проводили непосредственно в ампуле, где хранился аллюмийалкил при 20°.

цесса полимеризации (1,5—2 часа) стационарная скорость практически не зависит от продолжительности контакта (опыты 7—10, 20—23);

б) стационарная скорость прогрессивно убывает с увеличением продолжительности реакции ТЭА и МЭОДЭА при больших временах контакта (сутки) и стремится к скорости эталонного опыта (опыты 24—27);

7) стационарная скорость не зависит от концентрации C_2H_5OH вплоть до $[TЭA] : [C_2H_5OH] > 2$ и концентрации МЭОДЭА до $[TЭA] : [MЭOДЭA] > 1$ (опыты 1—5, 12—15);

8) скорость на стационарном участке начинает прогрессивно убывать с увеличением концентрации МЭОДЭА в том случае, когда $[TЭA] : [MЭOДЭA] < 1$ (опыты 15—18);

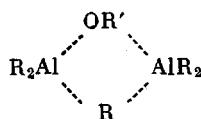
9) начальные скорости ускорения* растут с уменьшением концентра-

* Начальную скорость ускорения определяли по наклону касательной в точке $i = 0$ на нестационарном участке кинетической кривой.

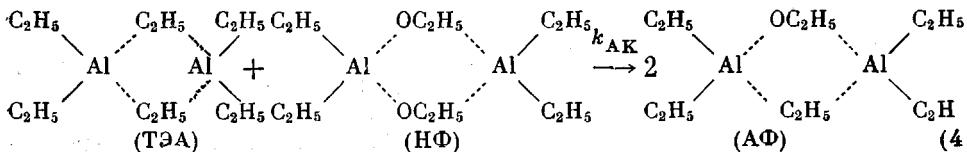
ции МЭОДЭА и увеличением времени выдержки ТЭА и МЭОДЭА (опыты 12—17 и 22).

При анализе приведенной выше кинетики полимеризации пропилена на системе $\alpha\text{-TiCl}_3\text{---Al(C}_2\text{H}_5)_3$ в присутствии спиртов, что эквивалентно присутствию диэтилмоноаллоксисоединений, возникают три основных вопроса: во-первых, почему на ранних стадиях происходит ингибирование полимеризации (появление периода ускорения); во-вторых, почему стационарная скорость выше, чем в эталонном опыте, при времени реакции МЭОДЭА с ТЭА, соизмеримым с продолжительностью процесса полимеризации; и, наконец, в-третьих, почему МЭОДЭА не оказывает влияния на процесс полимеризации при очень больших временах выдержки с ТЭА.

А. Ингибирующее влияние. На первый вопрос можно ответить, если принять во внимание, что МЭОДЭА и ТЭА существуют в димерном состоянии [28], и, как показано в работах Циглера [29], при смешении могут образовываться гибридные димеры типа



Таким образом, при добавлении МЭОДЭА в сферу реакции в присутствии ТЭА может протекать реакция



Если принять, что МЭОДЭА является ингибитором процесса (НФ), а гибридная форма — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ активирует полимеризацию (АФ), то появление периода ускорения на кинетической кривой можно объяснить следующим.

ТЭА, НФ и АФ адсорбируются на активных центрах так, что степень заполнения поверхности $\sigma = \sigma_{\text{Al}} + \sigma_{\text{НФ}} + \sigma_{\text{АФ}} = 1$. По мере протекания реакции (4) удельная доля $\sigma_{\text{НФ}}$ уменьшается (скорость полимеризации растет) и стремится к нулю на стационарном участке кинетической кривой (так как до соотношения [ТЭА] : [МЭОДЭА] = 1 стационарная скорость не зависит от концентрации МЭОДЭА).

Эту кинетическую схему можно количественно описать системой четырех дифференциальных уравнений:

$$-\frac{dc_{\text{НФ}}}{dt} = k_{\text{АК}} c_{\text{НФ}} c_{\text{Al}} + k_{\text{АК}}^{\text{II}} c_{\text{ТI}} c_{\text{Al}} S_0 \sigma_{\text{НФ}}, \quad (5)$$

$$\frac{dc_{\text{АФ}}}{dt} = 2k_{\text{АК}} c_{\text{НФ}} c_{\text{Al}} + 2k_{\text{АК}}^{\text{II}} c_{\text{ТI}} c_{\text{Al}} S_0 \sigma_{\text{НФ}} \quad (6)^*$$

$$-\frac{dc_{\text{Al}}}{dt} = k_{\text{АК}} c_{\text{НФ}} c_{\text{Al}} + k_{\text{АК}} c_{\text{ТI}} c_{\text{Al}} S_0 \sigma_{\text{НФ}} \quad (7)$$

$$-\frac{dc_{\text{M}}}{dt} = k_p' c_{\text{M}} S_0 c_{\text{ТI}} \sigma_{\text{АФ}} + k_p'' c_{\text{M}} S_0 c_{\text{ТI}} \sigma_{\text{Al}}, \quad (8)$$

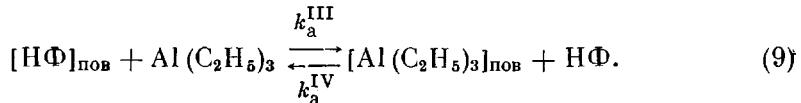
* Коэффициент 2 в уравнении (6), описывающем накопление АФ, связан с учетом стехиометрии реакции (4). В настоящей работе всегда приводятся мольные концентрации, отнесенные к мономолекулярному состоянию веществ.

где $c_{\text{НФ}}$, $c_{\text{АФ}}$, c_{AI} , $c_{\text{м}}$ — концентрации неактивной формы (НФ), активной формы (АФ), ТЭА, α - TiCl_3 и мономера, соответственно, S_0 — удельная поверхность α - TiCl_3 ; $k_{\text{АК}}$ и $k_{\text{АК}}^{\text{п}}$ — константы скорости реакции (4) в объеме и на поверхности; k_p' и k_p'' — константы роста скоростей полимеризации с АФ и ТЭА в качестве сокатализаторов.

Таким образом, описание процесса полимеризации требует знания констант скоростей реакции (4) в объеме (пропан-пропиленовая смесь) и на поверхности α - TiCl_3 , а также знания степени заполнения поверхности каждым из сокатализаторов, которые являются функцией концентраций этих реагентов и относительных констант их адсорбции.

Ниже описаны методы и способы расчета всех этих констант.

Определение относительной адсорбционной активности АФ, НФ и ТЭА. Как уже отмечалось, начальные скорости ускорения растут по мере протекания реакции (4). В тех случаях, когда по условию опыта нет предварительного образования АФ за счет реакции (4) в объеме, т. е. смешение α - TiCl_3 с ТЭА и МЭОДЭА происходит одновременно и предварительно ТЭА с МЭОДЭА не взаимодействуют ($t_{\text{вз}} = 0$), начальная скорость полимеризации ($w_{\text{нач}}$) пропорциональна c_{AI} и определяется только конкурентной адсорбцией ТЭА и НФ на поверхности:



Согласно [21]

$$\sigma_{\text{AI}} = \frac{k_a^{\text{III}} c_{\text{AI}}}{k_a^{\text{III}} c_{\text{AI}} + k_a^{\text{IV}} c_{\text{НФ}}} = \frac{c_{\text{AI}}}{c_{\text{AI}} + k_{a_1} c_{\text{НФ}}}, \quad (10)$$

где $k_{a_1} = k_a^{\text{IV}}/k_a^{\text{III}}$ — относительная адсорбционная активность НФ по отношению к ТЭА.

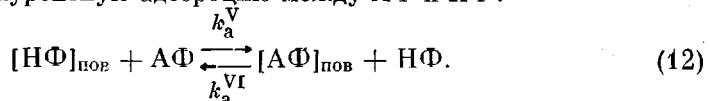
Так как $w_{\text{нач}} = \sigma_{\text{AI}} \cdot w_{\text{кон}}$, где $w_{\text{кон}}$ — скорость полимеризации на стационарном участке, то с учетом (10)

$$k_{a_1} = \left(\frac{w_{\text{кон}}}{w_{\text{нач}}} - 1 \right) \frac{c_{\text{AI}}}{c_{\text{НФ}}} \quad (11)$$

Из опытов, где $t_{\text{вз}} = 0$ (см. табл. 2, опыты 20 и 21) по уравнению (11) было рассчитано значение $k_{a_1} \approx 160$ при 70° .

Таким образом, МЭОДЭА адсорбируется на поверхности в 160 раз сильнее, чем ТЭА.

Рассмотрим конкурентную адсорбцию между АФ и НФ:



Тогда

$$\sigma_{\text{АФ}} = \frac{k_a^{\text{V}} c_{\text{АФ}}}{k_a^{\text{V}} c_{\text{АФ}} + k_a^{\text{VI}} c_{\text{НФ}}} = \frac{c_{\text{АФ}}}{c_{\text{АФ}} + k_{a_2} c_{\text{НФ}}} \quad (13)$$

где $k_{a_2} = k_a^{\text{VI}}/k_a^{\text{V}}$ — относительная адсорбционная активность НФ по отношению к АФ.

Как видно из табл. 2, в тех случаях, когда $[\text{МЭОДЭА}]/[\text{ТЭА}] > 1$ скорость на стационарном участке кинетической кривой ниже, чем стационарная скорость полимеризации в опытах, где $[\text{МЭОДЭА}]/[\text{ТЭА}] < 1$ и прогрессивно убывает с ростом концентрации МЭОДЭА.

Тогда

$$\frac{w_{\text{НФ}}}{w_{\text{ст}}} = \frac{c_{\text{АФ}}}{c_{\text{АФ}} + k_{a_2} c'_{\text{НФ}}}$$

или

$$k_{a_2} = \left(\frac{w_{ct}}{w_{H\Phi}} - 1 \right) \cdot \frac{c_{A\Phi}}{c'_{H\Phi}}, \quad (14)$$

где w_{ct} — значение стационарной скорости в опытах, где [МЭОДЭА] : [ТЭА] < 1; $w_{H\Phi}$ — значение стационарной скорости в опытах, где [МЭОДЭА] : [ТЭА] > 1; $c_{A\Phi} = c_{Al}$; $c_{H\Phi}' = (c_{H\Phi} - c_{A\Phi})/2$.

Результаты опытов 16—18 табл. 2, в которых варьировалось отношение [МЭОДЭА] : [ТЭА], приведены на рис. 2. Для расчетов w_{ct} принято усредненное значение константы скорости полимеризации на стационарном участке опытов 12—15 табл. 2, равное $31 \cdot 10^{-3}$ л/мин·г TiCl₃. Из рис. 2, построенного в координатах уравнения (14), следует, что $k_{a_2} \approx 1,8$, т. е. МЭОДЭА адсорбируется на активных центрах несколько лучше, чем гибридная форма.

Определение k_{AK} . Согласно [26] для реакции (4) можно записать, что к моменту времени взаимодействия реагентов t ,

$$(c_{H\Phi})_t = \frac{c_{Al}^0 (c_{Al}^0 - c_{AlO}^0)}{c_{Al}^0 \exp [k_{AK} (c_{Al}^0 - c_{AlO}^0) t] - c_{AlO}^0}$$

и

$$(c_{A\Phi})_t = \frac{2c_{Al}^0 \cdot c_{AlO}^0 [\exp k_{AK} (c_{Al}^0 - c_{AlO}^0) t - 1]}{c_{Al}^0 \exp [-k_{AK} (c_{Al}^0 - c_{AlO}^0) t] - c_{AlO}^0},$$

где c_{AlO}^0 и c_{Al}^0 — концентрации МЭОДЭА и ТЭА. Индекс указывает, что концентрации относятся к нулевому моменту времени реакции (4), т. е., что они равны исходным.

Тогда

$$\left(\frac{c_{A\Phi}}{c_{H\Phi}} \right)_t = \frac{2c_{Al}^0}{c_{Al}^0 - c_{AlO}^0} [\exp k_{AK} (c_{Al}^0 - c_{AlO}^0) t - 1],$$

откуда

$$2,3 \lg \left[\frac{1}{2} \left(\frac{c_{A\Phi}}{c_{H\Phi}} \right)_t \frac{c_{Al}^0 - c_{AlO}^0}{c_{Al}^0} + 1 \right] = k_{AK} (c_{Al}^0 - c_{AlO}^0) t. \quad (15)$$

В этом уравнении неизвестны $(c_{H\Phi})_t$ и $(c_{A\Phi})_t$, но их можно найти на основании следующих соображений: если до прибавления а-TiCl₃ в реакционную зону ТЭА и МЭОДЭА реагировали некоторое время t_1 , то часть НФ превратится в АФ, и начальная скорость полимеризации в момент введения катализатора определяется количеством адсорбированной на поверхности АФ *. С учетом (13)

$$\frac{(w_{H\Phi})_{t_1}}{(w_{ct})} = (\sigma_{A\Phi})_{t_1} = \frac{c_{A\Phi}^{нач}}{c_{A\Phi}^{нач} + k_{a_2} c_{H\Phi}^{нач}} \quad (16)$$

Здесь индекс нач указывает, что концентрации относятся к нулевому моменту времени полимеризации:

$$c_{H\Phi}^{нач} = c_{AlO} - c_{A\Phi}^{нач}. \quad (17)$$

* В общем случае $(w_{H\Phi})_{t_1} = [(\sigma_{A\Phi})_{t_1} + \sigma_{Al}]w_{ct}$, но поскольку адсорбционная активность АФ на два порядка выше, чем у ТЭА, то σ_{Al} можно пренебречь.

Тогда

$$c_{\text{АФ}}^{\text{ нач}} = k_{a_2} \cdot c_{\text{AlO}} : \left(\frac{w_{\text{ст}}}{(w_{\text{ нач}})_{t_1}} + k_{a_2} - 1 \right) \quad (18)$$

Нетрудно видеть, что при $t = t_1$, $(c_{\text{АФ}})_t$ и $(c_{\text{НФ}})_t$ совпадают со значениями $c_{\text{АФ}}^{\text{ нач}}$ и $c_{\text{НФ}}^{\text{ нач}}$, а последние легко найти из уравнений (17) и (18). Построением графика в координатах уравнения (15) (рис. 3) была рассчитана константа скорости реакции (4), протекающей в объеме: $k_{\text{АК}} = 5,2 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$ при 70° .

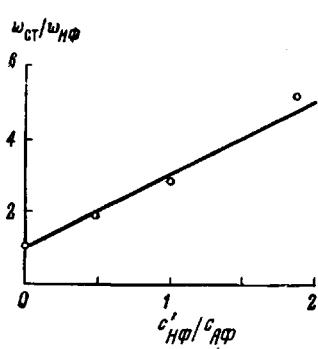


Рис. 2

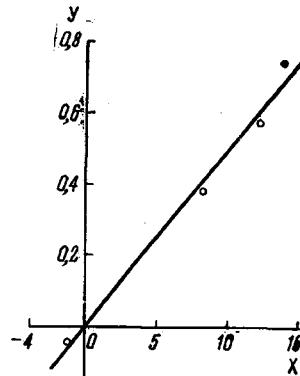


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от $c'_{\text{НФ}} / c_{\text{АФ}}$ в координатах уравнения (14)

Рис. 3. Определение $k_{\text{АК}}$ (см. уравнение (15)):

$$X = (c_{\text{Al}}^0 - c_{\text{AlO}}), Y = 2,3 \lg \left[\frac{1}{2} \left(\frac{c_{\text{АФ}}}{c_{\text{НФ}}} \right)^{\frac{c_{\text{АФ}}^0 - c_{\text{Al}}^0}{t}} + 1 \right]$$

Определение $k_{\text{АК}}^n$. Влияние изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ на процесс полимеризации. В табл. 3 представлены кинетические данные, полученные при полиме-

Таблица 3
Влияние изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ на процесс полимеризации пропилена на системе
 $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
(70° , конденсированная пропан-пропиленовая смесь)

Концентрация, моль/л· 10^2			$t_{\text{вз}},$ мин.	$k_{\text{ст}} \cdot 10^3,$ $\text{л}/\text{мин} \cdot \text{г}$ TiCl_3	$\tau_{\text{ускор}},$ мин.
$\alpha\text{-TiCl}_3$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$			
0,33	1,325	0,162	1	37,8	21
0,38	1,458	0,558	60	32,5	26
0,36	1,209	0,134	83	34,6	19

ризации пропилена в присутствии изопропилового спирта. Обращает на себя внимание тот факт, что период ускорения в этом случае практически не зависит от продолжительности предварительного взаимодействия ТЭА с изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ в отсутствие $\alpha\text{-TiCl}_3$. Отсюда вытекает, что реакция (4) в случае $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_3\text{H}_7$ -изо протекает только на поверхности. В пользу этого соображения свидетельствует и то обстоятельство, что измеренная нами электропроводность смеси *n*-гептановых растворов ТЭА и изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ не меняется во времени, тогда как аналогичные измерения электропроводности в случае этилового спирта имеют явную тенденцию к увеличению по мере протекания реакции (4). Это различие в механизме реакции в слу-

чае этилового и изопропилового спирта, вероятно, связано с разной кратностью их молекулярной ассоциативности: как известно [28] $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ димеризован, а $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_7$ -изо находится в monomerном состоянии.

Таким образом, для реакции полимеризации пропилена на изучаемой катализитической системе с участием изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ вместо уравнения (5) можно записать

$$\frac{dc_{\text{НФ}}}{dt} = k_{\text{АК}} c_{\text{Ti}} S_0 c_{\text{Al}} \sigma_{\text{НФ}}. \quad (19)$$

Поскольку

$$\sigma_{\text{НФ}} = \frac{k_{a_2} c_{\text{НФ}}}{k_{a_2} c_{\text{НФ}} + c_{\text{АФ}}} \text{ или } \sigma_{\text{НФ}} = \frac{k_{a_2} c_{\text{НФ}}}{c_{\text{НФ}}(k_{a_2} - 1) + c_{\text{АЛО}}},$$

где $c_{\text{НФ}} = c_{\text{АЛО}} - c_{\text{АФ}}$, то

$$-\frac{dc_{\text{НФ}}}{dt} = k_{\text{АК}}^{\text{п}} S_0 c_{\text{Ti}} c_{\text{Al}} \frac{k_{a_2} c_{\text{НФ}}}{c_{\text{НФ}}(k_{a_2} - 1) + c_{\text{АЛО}}}.$$

Проинтегрировав, получим:

$$\frac{c_{\text{АЛО}}}{k_{a_2}} \ln \frac{c_{\text{АЛО}}}{c_{\text{НФ}}} + \frac{k_{a_2} - 1}{k_{a_2}} (c_{\text{Al}} - c_{\text{НФ}}) = k_{\text{АК}}^{\text{п}} c_{\text{Ti}} S_0 c_{\text{Al}} t. \quad (20)$$

В этом уравнении неизвестно только $c_{\text{НФ}}$.

Для того, чтобы определить $c_{\text{НФ}}$ как функцию времени, нужно рассмотреть найденные в ходе одного опыта отношения скоростей полимеризации в каждый данный момент ускорения к стационарной скорости процесса. Действительно, скорость на нестационарном участке:

$$W_{\text{ускор}} = -\frac{dc_m}{dt} = k_p c_m c_{\text{Ti}} S_0 (1 - \sigma_{\text{НФ}}) = k_p c_m c_{\text{Ti}} S_0 \frac{c_{\text{АЛО}} - c_{\text{НФ}}}{c_{\text{АЛО}} + c_{\text{НФ}}(k_{a_2} - 1)},$$

на стационарном участке

$$w_{\text{ст}} = -\frac{dc_m}{dt} = k_p c_m c_{\text{Ti}} S_0,$$

тогда

$$\frac{w_{\text{ускор}}}{w_{\text{ст}}} = \frac{c_{\text{АЛО}} - c_{\text{НФ}}}{c_{\text{АЛО}} + c_{\text{НФ}}(k_{a_2} - 1)},$$

откуда

$$c_{\text{НФ}} = c_{\text{АЛО}} \frac{1 - \frac{w_{\text{ускор}}}{w_{\text{ст}}}}{1 + (k_{a_2} - 1) \frac{w_{\text{ускор}}}{w_{\text{ст}}}}. \quad (21)$$

Графическим дифференцированием экспериментальной кинетической кривой (рис. 4) были рассчитаны зависимости $\frac{w_{\text{ускор}}}{w_{\text{ст}}} - c_{\text{НФ}}$ во времени.

На основании этих зависимостей построен график в координатах уравнения (20) (рис. 5) и из него вычислена $k_{\text{АК}}^{\text{п}}$, которая оказалась равной $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ л}/\text{мин} \cdot \text{м}^2$ при 70° ; $S_0 = 7 \text{ м}^2$.

Следует отметить, что значение константы $k_{\text{АК}}^{\text{п}}$ вычислено в предположении, что k_{a_2} для этилового и изопропилового спиртов совпадают. Это допущение, по-видимому, не может привести к большим ошибкам, так как периоды разгонов при одинаковых концентрациях этих спиртов совпадают, а стационарные скорости также близки (см. табл. 2 и 3).

Соответственно, при расчетах кинетических данных для этилового спирта и МЭОДЭА используется $k_{\text{АК}}^{\text{п}}$, полученная в опытах с изопропиловым спиртом.

Таблица 4

Влияние CH_3OH , $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ на процесс полимеризации пропилена
на системе $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
(70°, конденсированная пропан-пропиленовая смесь)

Концентрация, моль/л · 10 ²					$t_{\text{вз}}$, мин.	$k_{\text{ст}} \cdot 10^3$, л/мин·г TiCl_3	$\tau_{\text{ускор}}$, мин.
$\alpha\text{-TiCl}_3$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	CH_3OH	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$			
0,325	0,13	0,010	—	—	2	30,2	26
0,182	1,10	0,046	—	—	60	33,4	9
0,154	1,20	0,061	—	—	63	31,0	10
0,191	1,06	0,178	—	—	60	30,6	12
0,195	1,01	0,630	—	—	60	28,0	19
0,179	0,78	0,790	—	—	60	0	—
0,181	1,28	0,047	—	—	10	31,4	40
0,174	1,06	0,042	—	—	15	33,0	31
0,175	1,12	0,044	—	—	30	32,2	12
0,182	1,16	0,046	—	—	60	33,4	9
0,178	1,22	0,048	—	—	120	32,3	0
0,170	1,20	0,045	—	—	480	27,2	0
0,261	0,77	—	0,129	—	2	31,2	14
0,295	0,87	—	0,205	—	60	37,5	0
0,269	1,07	—	—	0,023	2	30,9	9
0,259	1,04	—	—	0,076	60	29,1	4

Влияние CH_3OH , $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ и $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$. Как видно из табл. 4, при использовании метанола в качестве добавки к сокатализатору, наблюдаются некоторые отличия от закономерностей, описанных для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Так, стационарная скорость полимеризации не падает столь резко при избытке НФ в случае CH_3OH по сравнению с аналогичными опытами с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Даже при соотношении $\frac{\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3} \approx 2$, $w_{\text{НФ}}$ всего на

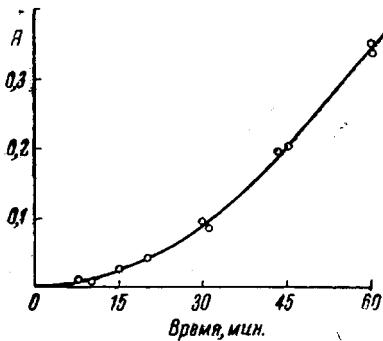


Рис. 4

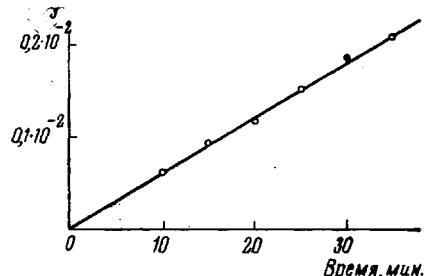


Рис. 5

Рис. 4. Аноморфоза кинетической кривой полимеризации пропилена при 70° на системе $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-изо-}\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$:
 $[\alpha\text{-TiCl}_3] = 0,33 \cdot 10^{-2}$ моль/л $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] = 1,325 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}] = 0,182 \cdot 10^{-2}$ моль/л.
 $t_{\text{вз}}$ спирта с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = 1$ мин.

Рис. 5. Определение $k_{\text{АК}}^n$ (см. уравнение (20))

$$y = \frac{c_{\text{AlO}}}{k_{a_2}} h \frac{c_{\text{AlO}}}{c_{\text{НФ}}} + \frac{k_{a_2} - 1}{k_{a_2}} [c_{\text{AlO}} - c_{\text{НФ}}]$$

10% меньше, чем $w_{\text{ст}}$, в то время, как для $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ при таком же избытке НФ стационарная скорость уменьшается в 2 раза.

Наблюдается также некоторое увеличение периодов ускорения в случае CH_3OH по сравнению с ускорениями, где использовался этанол.

Но тот факт, что при $[CH_3OH] : [TЭA] = 1$ полимеризация не протекает (см. табл. 4, опыт 6) и характер кинетики полимеризации в присутствии CH_3OH остается таким же, как на системе $\alpha\text{-TiCl}_3 - Al(C_2H_5)_3 - C_2H_5OH$, свидетельствует о том, что $Al(C_2H_5)_2OCH_3$ также является неактивной формой и ингибирует полимеризацию. Однако относительные адсорбционные активности АФ и НФ изменились; как показывает расчет по (14), для метилового спирта $k_{a_2}' \approx 0,6$ (см. табл. 4, опыт 5), т. е. в случае метоксигруппы лучше адсорбируется активная форма, чем неактивная, в отличие от этанола, где наблюдалась обратная картина. Следовательно, адсорбционные свойства монометоксидиэтилалюминия, находящегося в тримерном состоянии [28], хуже, чем у димера МЭОДЭА, но в то же время можно думать, что адсорбировавшийся тример $Al(C_2H_5)_2OCH_3$ покрывает большую поверхность, чем его этоксианалог, что приводит к некоторому увеличению периодов ускорения реакции полимеризации в присутствии CH_3OH .

Все это накладывает отпечаток на характер влияния метилового спирта на процесс полимеризации пропилена, но принципиального различия в действии этокси- и метоксиформ нет.

Изучение кинетики полимеризации пропилена на системе $\alpha\text{-TiCl}_3 - Al(C_2H_5)_3$ в присутствии *n*-бутилового и *n*-гексилового спиртов (см. табл. 4) показало совпадение эксперимента с закономерностями, полученными для C_2H_5OH . Это дает возможность предположить, что аллоксиспроизводные этих спиртов, так же, как и МЭОДЭА, димеризованы.

Б. Активирующее влияние. Активация полимеризации на стационарном участке в присутствии спиртов хорошо объясняется схемой образования активных центров полимеризации, выдвинутой нами ранее [21]. Так же, как и в случае H_2O , наличие в системе аллоксисоединений сохраняет

Таблица 5

Определение содержания хлора в гомогенной фазе реакции $\alpha\text{-TiCl}_3 - Al(C_2H_5)_3$ и в присутствии ROH и $Al(C_2H_5)_2OC_2H_5$ при 20°

$\alpha\text{-TiCl}_3, g$	$'Al(C_2H_5)_3, g$	Количество			$t_{вз},$ мин.	$Molal^{-1} \cdot 10^3$	Найденное количество хлора в пересчете на один атом прореагиро- вавшего хло- ра в $\alpha\text{-TiCl}_3,$ %
		$Al(C_2H_5)_2OCH_3$	C_2H_5OH	$n_{30}-C_3H_7OH$			
0,4038	--	0,8392	--	--	55	20	0
0,2654	0,8410	--	--	--	5,7	20	0,51 29
0,3040	--	1,6662	--	--	6	20	0,0326 1,65
0,3040	--	1,6662	--	--	6	2880	0,0336 1,70
0,3120	1,2726	--	0,237	--	7	2,2:1	20 0,275 13,6
0,3120	1,2726	--	0,237	--	7	2,2:1	3300 0,280 13,8
0,3087	1,3118	--	0,0437	--	7	12:1	20 0,268 13,4
0,2836	0,9706	--	0,3942	--	7	1:1	20 0,0311 1,68
0,2973	0,9932	--	--	0,251	7	5,8:1	20 0,271 14,02

ту часть каталитических комплексов, которая могла бы погибнуть в результате конкурентно протекающей при образовании катализатора реакции деалкилирования.

Доводом, подтверждающим эту точку зрения, может служить уменьшение восстанавливающей, а следовательно, и деалкилирующей способности ТЭА в присутствии спиртов по отношению к $\alpha\text{-TiCl}_3$. Как показано в табл. 5, количество $Al(C_2H_5)_2XCl$, образующегося в результате реакции между компонентами катализатора:



где $X = C_2H_5$ или OC_2H_5 , зависит от природы радикала X . Выход хлора

в гомогенную фазу реакции (22) при замене ТЭА на гибридную форму аллоксила (т. е. в присутствии спиртов) уменьшается с 29 до 14%.

Этот факт может служить подтверждением понижения реакционной способности АФ как восстановителя по отношению к α - $TiCl_3$, что приводит в конечном счете к увеличению числа активных центров.

Следует обратить внимание на то, что как собственно сокатализатор гибридная форма хуже, чем ТЭА. Об этом можно судить по тому, что максимальная константа скорости полимеризации, которая может быть получена на использованном образце α - $TiCl_3$ с сокатализатором ТЭА, как было нами показано в [21], достигает $60 \cdot 10^{-3}$ л/мин · г · $TiCl_3$. Однако в том случае, если в построении активного центра участвует $Al(C_2H_5)_3 \cdot Al(C_2H_5)_2OC_2H_5$, эффективная константа скорости полимеризации, в лучшем случае, составляет $35 \cdot 10^{-3}$ л/мин · г · $TiCl_3$.

Таким образом, гибридная форма, с одной стороны, сохраняет ту часть каталитических комплексов, которая могла бы погибнуть при использовании в качестве сокатализатора $Al(C_2H_5)_3$ (сильный восстанавливающий агент), но, с другой стороны, k_p' в этом случае меньше, чем константа роста, создаваемая эталонной каталитической композицией.

Об изменении характера элементарных актов процесса свидетельствует также повышение стереорегулярности полимера, образующегося в присутствии спиртов или МЭОДЭА. В этом случае количество фракции, растворимой в холодном η -гептане, уменьшается в 1,5–2 раза, а фракции, нерастворимой в кипящем η -гептане, возрастает на 10–15% *, и в целом мера изотактичности увеличивается.

Нельзя исключать из рассмотрения и такой немаловажный фактор, который может привести к увеличению скорости полимеризации, как возможность повышения скорости инициирования в присутствии нового сокатализатора **. Однако в настоящее время нет достаточных экспериментальных данных, позволяющих утверждать это с достоверностью.

В. Изучение кинетики при длительных контактах МЭОДЭА с ТЭА. Опыт промышленного использования комплексных катализаторов свидетельствует о том, что должны существовать условия, при которых аллоксисоединения не оказывают влияния на полимеризацию. Такими условиями, как показали наши экспериментальные данные, оказались длительные выдержки реагентов (сутки).

Как видно из табл. 2 (опыты 22–27), с увеличением $t_{вз}$ скорости полимеризации прогрессивно убывают и стремятся в пределе к скорости, создаваемой эталонной каталитической композицией. Это, вероятно, обусловлено тем, что трансформации, происходящие с сокатализаторами в присутствии спиртов, не оканчиваются с завершением реакций (1) и (4). По-видимому, $Al(C_2H_5)_3 \cdot Al(C_2H_5)_2OR$ переходит затем в новое соединение, которое уже не существует в создании каталитического комплекса и индеферентно в полимеризации (балластная форма). Если после перехода НФ в АФ (завершение реакции (4)) свободного ТЭА не остается (т. е. по условию эксперимента $[Al(C_2H_5)_2OR] > [Al(C_2H_5)_3]$, опыт 28 и 29, табл. 2), то по истечении длительного времени полимеризация не идет, хотя при малых $t_{вз}$ такая система активна вследствие присутствия АФ (табл. 2, опыты 6, 16–18). Из этих данных следует, что переход АФ в балластную форму (БФ) не требует присутствия ни ТЭА (опыты 28 и 29, табл. 2), ни НФ (опыты 23–27, табл. 2), т. е. это мономолекулярный процесс изомеризации.

* Существует корреляция между приведенными данными об экстракции и данными о микротактичности этих полимеров, полученной по методу, основанному на измерении ИК-спектров полимеров [27].

** Чтобы исключить терминологическую путаницу, скажем, что под инициированием мы подразумеваем акт внедрения первого мономерного звена в каталитический комплекс, после чего последний становится активным центром полимеризации.

Полученный экспериментальный материал позволяет оценить значение константы скорости образования этого балластного в сокатализаторе соединения:



Скорость этой реакции

$$-\frac{dc_{A\Phi}}{dt} = k_B c_{A\Phi}.$$

Откуда

$$c_{A\Phi} = c_{A\Phi}^0 \cdot \exp(-k_B t),$$

где t — время реакции (23)

или

$$k_B = \frac{\ln \frac{c_{A\Phi}^0}{c_{A\Phi}}}{t}. \quad (24)$$

В этом уравнении неизвестна текущая концентрация активной формы $c_{A\Phi}$, которую можно найти из падения скорости полимеризации.

Действительно, скорость с учетом образования $B\Phi$

$$w_B = w_{\text{эт}} \cdot \sigma_{Al} + w_{A\Phi} (1 - \sigma_{Al}), \quad (25)$$

где $w_{\text{эт}}$ — скорость полимеризации в эталонном опыте; $w_{A\Phi}$ — скорость полимеризации, обусловленная $A\Phi$;

$$\sigma_{Al} = \frac{c_{Al}}{c_{Al} + k_{a_3} c_{A\Phi}}, \quad (26)$$

где $k_{a_3} = \frac{k_{a_1}}{k_{a_2}} \approx 90$ — относительная адсорбционная активность $A\Phi$ по отношению к ТЭА. С учетом (26)

$$w_B = w_{\text{эт}} \cdot \frac{1}{1 + k_{a_3} \frac{c_{A\Phi}}{c_{Al}}} + w_{A\Phi} \frac{\frac{c_{A\Phi}}{c_{Al}}}{1 + k_{a_3} \frac{c_{A\Phi}}{c_{Al}}}$$

или

$$w_B - w_{\text{эт}} = \frac{c_{A\Phi}}{c_{Al}} (w_{A\Phi} - w_B) k_{a_3},$$

откуда

$$c_{A\Phi} = \frac{c_{Al}}{k_{a_3}} \frac{w_B - w_{\text{эт}}}{w_{A\Phi} - w_B} \quad (27)^*$$

Из (24) с учетом (27)

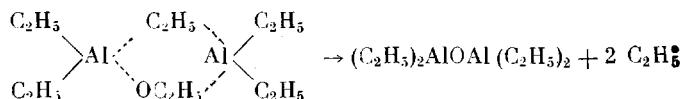
$$k_B = \frac{\ln \left(\frac{\frac{c_{A\Phi}^0}{c_{Al}} \frac{w_B - w_{\text{эт}}}{w_{A\Phi} - w_B}}{\frac{k_{a_3}}{c_{Al}} \frac{w_B - w_{\text{эт}}}{w_{A\Phi} - w_B}} \right)}{t}$$

Найденная из опыта 24 табл. 2 $k_B = 1 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹ при 70°.

Сейчас еще нет убедительных экспериментальных данных о химическом строении балластной формы, но, возможно, что конечной формой превращения алюминийtrialкилов со спиртом могут быть алюмоксаны.

* Следует учесть, что для расчета $c_{A\Phi}$ следует брать c_{Al} , отнесенную к димерному состоянию, т. е. вдвое уменьшенную концентрацию $Al(C_2H_5)_3$, приводимую в таблицах. Это обстоятельство связано со стехиometрией реакции (4).

Действительно, по аналогии с действием H_2O на ТЭА, где конечным продуктом реакции является $(C_2H_5)_2Al - O - Al(C_2H_5)_2$, который, как было нами показано [21], является неактивной примесью в сокатализаторе. Можно, на основании вышеизложенных кинетических данных, предположить, что гибридная форма изомеризуется в алюмоксан по следующей схеме:



Влияние изо- C_3H_7OH на систему $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$. Нами рассматривалось также влияние спиртов на сокатализатор $Al(C_2H_5)_2Cl$, который находит в настоящее время значительное промышленное применение с гетерогенным компонентом АТР (фирмы «Stauffer»). В качестве примера из спиртов был выбран изопропанол.

Оказалось, что характер кинетики при этом изменяется, а скорость полимеризации на такой системе падает симбатно с ростом количества спирта.

Следует отметить, что для катализатора $TiCl_3$ α -модификации, для которого приводится основной экспериментальный материал, также обнаружена тенденция к падению скорости полимеризации при добавлении изопропанола к диэтилалюминийхлориду.

Химизм взаимодействия спиртов с диэтилалюминийхлоридом отличен от алкоголиза триалкилов, поэтому вопросы влияния спиртов и алcoxисоединений на полимеризацию пропилена на системе $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$ требуют специального изучения.

Обсуждение результатов

Приведенные выше экспериментальные результаты показывают, что влияние спиртов на процесс полимеризации пропилена на системе $\alpha-TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$ сводится к следующему.

При смешении спирта и ТЭА мгновенно протекает реакция алкоголиза ($k_{RO} = 10^6 - 10^7 \text{ л/моль \cdot сек}$ при 20°) и спирт как таковой уже не оказывает влияния на катализаторы. Все дальнейшее поведение системы определяется присутствием $Al(C_2H_5)_2OR$ (неактивная форма). Образовавшаяся по (1) неактивная форма является ингибитором процесса: самостоятельно и вместе с $\alpha-TiCl_3$ полимеризацию пропилена не ведет, а также препятствует протеканию процесса, адсорбируясь на активных центрах, создаваемыми другими сокатализаторами, например ТЭА.

В смеси ТЭА и $Al(C_2H_5)_2OR$ протекает реакция (4), которая приводит к образованию нового сокатализатора, по-видимому, $Al(C_2H_5)_3 \cdot Al(C_2H_5)_2 \cdot OR$, активного в полимеризации. Реакция (4) протекает в объеме ($k_{AK} = 5,2 \text{ л/моль \cdot мин}$ при 70°) и на поверхности ($k_{AK}^{\text{II}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ л/м}^2 \cdot \text{мин}$ при 70°).

При полимеризации пропилена, которая начинается после добавления $\alpha-TiCl_3$ к смеси $Al(C_2H_5)_3 + Al(C_2H_5)_2OR$ в присутствии мономера, может наблюдаться несколько случаев, в зависимости от того, насколько глубоко прошло взаимодействие ТЭА и $Al(C_2H_5)_2OR$.

1. Ti -компонент вводится сразу же после смешения ТЭА и $Al(C_2H_5)_2 \cdot OR$. Алcoxисоединения конкурентно с ТЭА адсорбируются на поверхности $\alpha-TiCl_3$ (в случае МЭОДЭА, последний адсорбируется в 160 раз сильнее ТЭА). Полимеризация начинается в результате действия ТЭА. По мере протекания в объеме и на поверхности реакции (4) образуется новый сокатализатор, именуемый в работе гибридной или активной формой (АФ). Теперь на поверхности $\alpha-TiCl_3$ происходит уже тройная конкуренция между НФ, АФ и ТЭА (АФ адсорбируется в 1,8 раза хуже, чем НФ в случае $Al(C_2H_5)_2OC_2H_5$, но в $\sim 1,5$ раза лучше, чем $Al(C_2H_5)_2 \cdot OR$).

OC_2H_5). Так как концентрация НФ убывает в результате протекания реакции (4), ее удельная доля, адсорбированная на поверхности $\alpha\text{-TiCl}_3$ также уменьшается, что приводит к росту скорости полимеризации (период разгона). После того, как НФ полностью перешла в АФ (закончилась реакция (4)) скорость полимеризации во времени уже не меняется (стационарный участок) и величина ее определяется конкурентной адсорбцией нового сокатализатора и ТЭА. Но поскольку адсорбционная активность последнего на 2 порядка хуже, чем гибридной формы, практически стационарная скорость полимеризации определяется только АФ. При образовании каталитических центров в присутствии АФ затормаживаются (а может быть и исключаются) процессы деалкилирования и восстановления RTiCl_2 , являющиеся потенциально активной гетерогенной фазой. Тем самым сохраняется часть центров, которая погибла бы при использовании $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Собственно как сокатализатор гибридная форма, по-видимому, менее активна, чем ТЭА, и элементарная константа роста в этом случае меньше, чем для эталонного опыта, но $k_{\text{эфф}}$ за счет большего числа активных центров все же выше, чем в эталонном опыте.

2. $\alpha\text{-TiCl}_3$ вводится через некоторое время ($t_{\text{вз}}$), соизмеримое с продолжительностью реакции полимеризации. При этом начальная скорость полимеризации определяется не только ТЭА, как в предыдущем случае, но и количеством АФ, образовавшимся за время $t_{\text{вз}}$, т. е. сразу же имеет место тройная конкуренция адсорбатов.

Если $t_{\text{вз}}$ достаточно для завершения реакции (4), то период ускорения исключается, так как НФ полностью перешла в АФ. Если по условию опыта количество $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OR} < \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, то концентрация АФ определяется количеством $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OR}$ и на стационарном участке действуют только АФ и ТЭА, а НФ в системе отсутствует. Когда же $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OR} > \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, то количество активной формы по завершению реакции (4) лимитируется концентрацией ТЭА, а стационарная скорость определяется конкурентной адсорбцией активной формы и избытком НФ ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OR}$), так как ТЭА в системе больше нет. При этом увеличение количества НФ ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OR}$) в системе влечет за собой симбатное падение стационарной скорости.

Следует отметить, что действие НФ не сводится только к адсорбции на поверхности и выведению тем самым из сферы реакции какого-то количества активных центров. Здесь наблюдается некоторый «эффект присутствия»: стереорегулярность полимера, образующегося при избытке НФ, ухудшается с ростом его концентрации.

3. Гетерогенный компонент вводится в сферу реакции через большие промежутки времени после начала взаимодействия ТЭА и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OR}$. АФ превращается ($k_b = 1 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ при 70°) в новое соединение, не участвующее в создании каталитических комплексов, но и не мешающих их образованию (таким соединением может быть алюмоксан). Поэтому скорость полимеризации и свойства продукта при $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OR} < \text{ТЭА}$ определяются только избыточным ТЭА, оставшимся в системе.

Если же $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OR} > \text{ТЭА}$, то по завершении всех процессов, происходящих при взаимодействии спиртов и ТЭА, полимеризация не протекает, поскольку в системе остаются только НФ и БФ (ТЭА перешел в АФ, а последний в балласт).

Выводы

1. Исследована кинетика полимеризации пропилена на каталитической системе $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в присутствии ROH и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5$.

2. Показано, что процесс полимеризации на изучаемых каталитических системах протекает с ускорением, зависящим от концентрации добавки и продолжительности выдержки последней с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

3. Найдено, что при отношении $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] : [\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5] > 1$ и при предварительных временах контакта, соизмеримых со временами

реакции полимеризации, стационарная скорость полимеризации пропилена на системе $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OR}$ выше, чем на системе $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

4. При больших временах предварительного взаимодействия ROH с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и небольших концентрациях спирты не оказывают влияния на кинетику процесса.

5. Оценено значение константы скорости реакции алкоголиза $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

6. Рассчитаны относительные адсорбционные активности $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5]_2$ и $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$, а также $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5]_2$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OCH}_3$ на поверхности $\alpha\text{-TiCl}_3$.

7. Получены значения констант скорости реакции обмена радикалами между $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ и $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5]_2$, протекающей в объеме (пропан-пропиленовая смесь) и на поверхности $\alpha\text{-TiCl}_3$ при 70°.

8. Найдено значение константы скорости изомеризации $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ в соединение, индеферентное в полимеризации.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
15 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. H. W. Coover, J. E. Gullet, R. L. Combs, F. B. Joyner, *J. Polymer Sci.*, A4, 2583, 1966.
2. J. M. Goorel, R. N. Noward, Сб. Полиэтилен и другие полиолефины, изд-во «Мир», 1964, стр. 68.
3. К. Веселы, Й. Амброж, Р. Вилим, О. Гамржик, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь, 1960, секция II, стр. 337.
4. E. J. Badin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 6545, 1958.
5. Голланд. пат. 107937, 1957; РЖХим, 1965, 12C149П.
6. Пат. ФРГ 1195496, 1956.
7. Пат. ФРГ 1191105, 1957.
8. А. Юдзи, Когё когаку дзасси, Kogyo Kogaku Zasshi, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.*, 68, 1957, 1965.
9. Пат. США 3163611, 1957.
10. Японск. пат. 3393, 1957; РЖХим 1965, 4C164П.
11. Итал. пат. 535712, 1955; цитировано по [12].
12. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
13. Бельг. пат. 540459, 1955; цитировано по [12].
14. Англ. пат. 971386, 1962.
15. Бельг. пат. 551789, 1966; цитировано по [12].
16. К. С. Минскер, В. В. Дурнайкина, Тр. по химии и химической технологии, Горький, 1962, вып. 1, 190.
17. Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, О. И. Демин, К. С. Минскер, Ю. Г. Сухарев, Тр. по химии и химической технологии, Горький, 1960, вып. 3, 373.
18. Е. П. Тепеницына, М. И. Фарберов, А. М. Кутыин, Г. С. Левская, Высокомолек. соед., 1, 148, 1959.
19. С. М. Межиковский, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2126.
20. С. М. Межиковский, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A9, 1243, 1967.
21. С. М. Межиковский, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A9, 2006, 1967.
22. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, Изд-во иностр. лит., 1948.
23. И. Колтгоф, Н. Фурман, Потенциометрическое титрование, Госхимиздат, 1935.
24. А. Н. Несмеянов, Р. А. Соколик, Методы элементоорганической химии, Изд-во АН СССР, 1964, стр. 352.
25. A. Gröbler, A. Simon, T. Kada, L. Fazakas, *J. Organomet. Chem.*, 7, 3 1967.
26. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, изд-во «Высшая школа», 1962, стр. 169.
27. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, 152, 1162, 1963.
28. E. G. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.*, 629, 104, 1960.
29. K. Ziegler, W. K. Kroll, *Liebigs Ann. Chem.*, 629, 167, 1960.

KINETICS OF PROPYLENE POLYMERIZATION
ON COMPLEX CATALYSTS IN PRESENCE
OF ALCOHOLS AND DIETHYLETHOXYALUMINIUM

S. M. Mezhikovskii, Yu. V. Kissin, N. M. Chirkov

Summary

At study of propylene polymerization on system α -TiCl₃ — Al(C₂H₅)₃ in presence of alcohols and Al(C₂H₅)₂OC₂H₅ it has been observed different kinetic features depending on presence of alcohol and on order of catalyst components mixing. System α -TiCl₃ — Al(C₂H₅)₃ — ROH is characterized with acceleration depending on time of prior contact of alcohol with cocatalyst and concentration of reagents. At Al(C₂H₅)₃ / Al(C₂H₅)₂ · OC₂H₅ > 1 stationary' polymerization rate is higher than in blank experiment. The results are explained by rising of novel cocatalyst in the result of exchange of radicals between [Al(C₂H₅)₃]₂ and [Al(C₂H₅)₂OC₂H₅]₂. Rate of its formation and relative sorption of Al(C₂H₅)₃, Al(C₂H₅)OC₂H₅ and Al(C₂H₅)₃ · Al(C₂H₅)OC₂H₅ on α -TiCl₃ surface have been estimated. Rate constant of Al(C₂H₅)₃ hydrolysis has been estimated. At prolonged contact of Al(C₂H₅)₃ and C₂H₅OH the latter does not effect polymerization. Alcohol inhibits propylene polymerization if Al(C₂H₅)₂Cl is used as cocatalyst.