

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

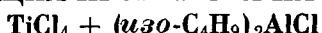
СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 5

УДК 66.095:264:678.742

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ



Л. А. Ришина, О. Н. Пирогов, Н. М. Чирков

Четыреххлористый титан в сочетании с алюминийалкилами — один из наиболее распространенных катализаторов Циглера. В присутствии такой системы осуществляется промышленное производство полиэтилена низкого давления.

Известно, что пропилен, полимеризуясь на катализаторе $\text{TiCl}_4 + \text{AlR}_3$, образует полимер с низкой степенью кристалличности и с высоким содержанием аморфных структур. Поэтому основное внимание исследователей было направлено на изучение свойств катализаторов Циглера в процессе полимеризации этилена. В работе [1] было установлено, что при сравнительно низких мольных отношениях $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl} : \text{TiCl}_4$ в среде жидкого пропилена образуются олигомеры с винилиденовыми концевыми группами.

Задачей данного исследования явилось выяснение влияния температуры на кинетику олигомеризации, свойства продукта и изучение процессов ограничения роста цепи.

Методика эксперимента

Олигомеризацию пропилена производили в среде жидкого пропилена или конденсированной 50%-ной пропилен-пропановой смеси в интервале температур 40—70° на установке высокого давления. Методика подготовки и выполнения опытов опубликована ранее [1].

99%-ный пропилен с содержанием сернистых соединений менее 1 mg/m^3 ректифицировали на лабораторной колонке с насадкой (~ 100 теоретических тарелок) и пропускали через адсорбера с цеолитами. После ректификации анализом на хроматографе «Цвет» с пламенно-ионизационным детектором не было обнаружено примесей непредельных соединений (предел чувствительности анализа около 0,001%). Основная примесь — пропан (0,2—0,3%).

Пропан после заводской очистки от сернистых соединений для удаления вредных примесей обрабатывали триизобутилалюминием в автоклаве при 70° в течение трех часов (20 г $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ на 1 л жидкой фазы). Для удаления следов непредельных соединений пропан ректифицировали на лабораторной колонке, а для дополнительной осушки газ пропускали через адсорбера с цеолитами (13x) с объемной скоростью 10—15 л/час на 1 л адсорбента. Количество непредельных соединений в propane после очистки не превышало 0,001%.

TiCl_4 кипятили над медными стружками и перегоняли в вакууме. Дозировку TiCl_4 в стеклянные ампулы производили в атмосфере аргона.

Технический $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ ($\text{Al} = 15,1\%$, $\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9 : \text{Al} = 4,6$; $\text{Cl} : \text{Al} = 1,38$) после вакуумной разгонки переливали в стеклянные ампулы в атмосфере аргона. Компоненты катализатора вводили в прогретый до требуемой температуры реактор с помощью специального цитрица-дозатора в следующей последовательности: сначала — TiCl_4 , затем $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$.

С целью максимальной стандартизации условий эксперимента все опыты выполнены с одним и тем же отношением $\text{Al} : \text{Ti} = 0,7 \pm 4\%$.

Молекулярный вес определяли методом криоскопии, а степень ненасыщенности — методом бромных чисел. Типы двойных связей и их относительное количество находили по анализу ИК-спектров, спятых на приборе UR-10.

Для остановки реакции в нужный момент времени в реактор вводили 25 мл этианола, после чего не вступивший в реакцию газ выпускали из охлажденного до комнатной температуры реактора. Полимер отмывали от катализатора водой и спиртом. Остатки катализатора удаляли центрифугированием. Перед определением молекулярного веса полимер сушили CaCl_2 . Скорость реакции олигомеризации в 100%-ном пропилене определяли по изменению давления насыщенной упругости пара пропилена в ходе опыта. Падение давления контролировали образцовым манометром (класс точности 0,35).

Согласно закону Рауля

$$p_t = \kappa p_0; \quad \kappa = \frac{N_0 - N_i}{N_0 - N_i + \frac{v}{N_i}}, \quad (1)$$

p_0 — давление до начала реакции; p_t — наблюдаемое во время t ; N_0 , N_i , v — исходное количество молекул пропилена, число молекул, вступивших в реакцию, и коэффициент полимеризации, соответственно.

Принимая во внимание, что $\alpha = N_i / N_0$ (глубина превращения), из (1) получим:

$$\alpha = \left(1 - \frac{p_t}{p_0} \right) / \left(\frac{p_t}{p_0 v} + 1 - \frac{p_t}{p_0} \right). \quad (2)$$

В опытах с 50%-ной пропилен-пропановой смесью скорость реакции контролировали по изменению концентрации пропилена. Степень превращения находили по формуле, учитывающей изменение объема в результате образования жидких продуктов, плотность которых примерно в два раза выше плотности жидкого пропилена:

$$\alpha = \frac{1 - \frac{c_t}{c_0}}{1 - 0,5 c_t}, \quad (3)$$

где c_0 и c_t — начальная и текущая концентрация мономера. Наличие коэффициента 0,5 вызвано различием в плотности жидкого пропилена и жидких продуктов реакции. Вывод формулы аналогичен опубликованному ранее [2]. Точность определения степени превращения при использовании уравнения (2) составляет $\pm 3\%$, а для выражения (3) — $\pm 15\%$ (относительных).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 в полулогарифмических координатах показано типичное изменение степени превращения в ходе опыта (100%-ный пропилен). Хорошо видно, что мономолекулярный закон выполняется вплоть до 70% (70°). Это позволяет достаточно точно определить константу скорости олигомеризации, отнесенную к 1 г TiCl_4 и единице объема жидкой фазы

$$k = \frac{2,3 \lg \frac{1}{1-\alpha} V}{g_{\text{TiCl}_4} \tau}, \quad (4)$$

где k — константа скорости с размерностью $\text{л}/\text{гTiCl}_4 \cdot \text{мин}$; V — объем жидкой фазы; g — навеска; τ — время.

В табл. 1 представлены результаты опытов по изучению влияния температуры на скорость олигомеризации, молекулярный вес и строение продуктов реакции. Константа скорости при 40° найдена по начальному участку кривой (140 мин., рис. 1).

Изменение константы скорости с температурой не подчиняется закону Аррениуса, так как в интервале $40-60^\circ$ наблюдаемая энергия активации составляет 5,6 ккал/моль, а при $60-70^\circ \approx 20$ ккал/моль, что, очевидно, вызвано изменением числа активных центров с повышением температуры. Строение активных центров при этом не изменяется, так как состав продуктов существенно не меняется. Некоторое уменьшение мольной доли олигомеров с концевыми винильными группами с ростом температуры, вероятно, происходит вследствие их сополимеризации с растущими пропиленовыми цепочками. Энергия активации процесса изменения молекулярного

веса в данном интервале температур составляет примерно 3,0 ккал/моль, т. е. понижение молекулярного веса с ростом температуры сравнительно невелико.

При определении молекулярного веса методом криоскопии и степени ненасыщенности методом бромных чисел установлено, что каждая макромолекула содержит двойную связь. По данным ИК-спектров в исследованных полимерах присутствуют следующие типы двойных связей:

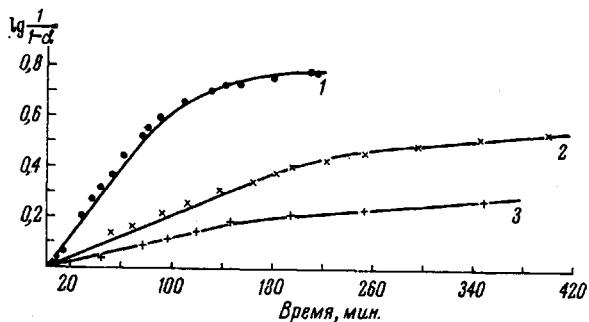
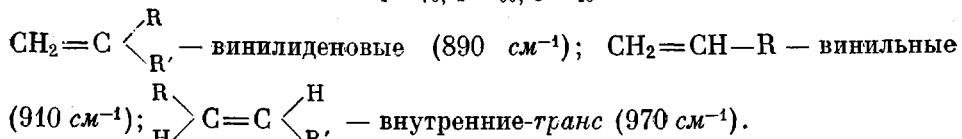


Рис. 1. Влияние температуры на скорость олигомеризации 100%-ного ипропилена:

1 — 70; 2 — 60; 3 — 40



Эти полосы исчезают в спектрах бромированных образцов. Кроме того, в спектрах полимеров обнаружены слабые полосы в области 720 и 835 см^{-1} , которые также исчезают при бромировании и могут быть отнесены к колебаниям в связях *цис*- $\text{CH}=\text{CH}-$ и $\text{RHC}=\text{CR}'\text{R}''$, соответственно. При количественных измерениях характера двойной связи учитывали только связи типа $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{R}''$, $\text{CH}_2=\text{CHR}$ и *транс*- $\text{CH}=\text{CH}-$, полосы колебания которых весьма характеристичны.

Таблица 1

Зависимость скорости олигомеризации от температуры
(Количество $\text{TiCl}_4 = 0,69 \text{ г} \pm 1,5\%$, $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2 \text{AlCl} = 0,47 \text{ г} \pm 2\%$,
 $\text{Al : Ti} = 0,7 \pm 4\%$, $[\text{C}_3\text{H}_8]_0 = 9,6 \text{ моль/л}$ (100%-ный пропилен);
начальный объем жидкой фазы — $0,37 \text{ л} \pm 5\%$)

$T, ^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^3, \text{ л/г TiCl}_4 \text{ мин}$	Глубина превращения $\alpha, \%$	Мол. вес	Содержание, мол. %		
				$>\text{C}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}=\text{CH}-$
70	9,20	81,5	156	12,6	4,50	83,0
60	2,26	56,7	156	9,43	4,45	86,5
40	1,34	46,5	250	7,84	9,86	82,5

Коэффициенты поглощения определяли при снятии ИК-спектров олефиновых углеводородов известного строения; они равны: $K_{890} = 150$, $K_{910} = 150$, $K_{970} = 129 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$. При определении содержания в образцах связей *транс*- $\text{HC}=\text{CH}-$ учитывали, что в области 970 см^{-1} расположена полоса колебания углеводородного скелета полипропилена. Так как в ИК-спектрах аморфного полипропилена оптические плотности полос 970 и 1160 см^{-1} примерно равны, в качестве меры содержания групп *транс*- $\text{CH}=\text{CH}-$ использовали разность в оптических плотностях полос (D_{970} —

Таблица 2

Изменение молекулярного веса и фракционного состава олигомера с ростом глубины превращения

(Количество $TiCl_4$ — 1 г $\pm 5\%$, $(изо-C_4H_9)_2 AlCl$ — 0,65 г $\pm 1,5\%$,
Al : Ti — $0,7 \pm 4\%$, температура 60°, начальный объем жидкой фазы — 0,37 л $\pm 5\%$)

Опыт, №	Глубина превращения α , %	Коэффициент полимеризации,	Коэффициент полимеризации, ϕ	Содержание связей в олигомере, мол. %			Концентрация C_3H_6 , моль/л		Концентрация концентрации полимера, моль/л
				$>C=CH_2$	$-CH=CH_2$	$-CH=CH-$	начальная	конечная	
1	18,4	4,36	6,20	30,0	29,0	41,0	9,6	8,75	0,238
2	27,3	3,75	5,10	26,0	29,0	45,0	9,6	8,4	0,45
3	54,0	2,65	3,68	5,0	6,5	88,5	9,6	5,55	2,18
4	92,0	2,13	2,86	12,2	3,75	84,3	9,6	1,3	6,05
5	7,1	6,9	8,73	35,0	29,0	36,0	4,8	4,66	0,056
6	11,4	5,0	7,34	20,5	18,0	61,5	4,8	4,0	0,117
7	90,0	2,66	3,65	7,0	4,5	88,5	4,8	0,66	1,34

$-D_{4160}$). Приведенные в работе количественные данные о содержании двойных связей различных типов нормированы к сумме только трех видов связей: $CH_2=CR'R''$, $CH_2=CHR$ и *транс*- $CH=CH-$. Спектр жидкого полипропилена представлен в [1].

Известно, что для большинства катализаторов типа Циглера — Натта основным актом ограничения роста цепи является перенос цепи через мономер [3, 4]. В ходе олигомеризации в среде жидкого пропилена концентрация мономера понижается вследствие его разбавления продуктами реакции. Так, в опыте со степенью превращения $\alpha = 92\%$ $c_0 = 9,6$, а $c_{\text{кон}} = 1,3$ моль/л. Постоянство молекулярного веса полимера в ходе опыта при изменении концентрации пропилена в таком широком диапазоне свидетельствовало бы о преобладающем значении переноса цепи через мономер. В табл. 2 представлены результаты опытов, выполненных в стандартных условиях с различной продолжительностью.

Как видно, вначале образуется сравнительно высокомолекулярный продукт со среднечисловым коэффициентом полимеризации, равным 6,20, а по мере роста степени превращения, т. е. с падением концентрации мономера молекулярный вес олигомеров сильно понижается. Так, через 34 мин. среднечисленный коэффициент полимеризации уменьшается до 5,1, а в конце опыта (через 400 мин.) падает до 2,86 (опыты 1—4 табл. 2).

Таким образом наблюдается определенная симбатность между величиной молекулярного веса и концентрацией мономера, что дает возможность предположить отсутствие передачи цепи через мономер и записать:

$$\nu = \frac{k_p c_m}{\sum k_x c_x}, \quad (5)$$

где $\sum k_x c_x$ — сумма обрывов, не зависящих от концентрации мономера, c_m — концентрация мономера; k_p — константа роста.

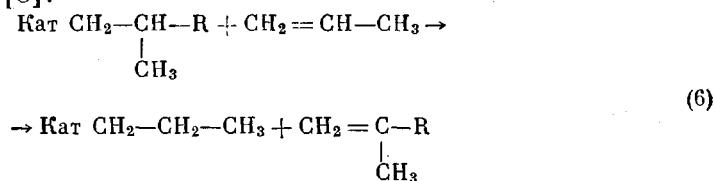
Однако в 50%-ной пропилен-пропановой смеси, т. е. при $[C_3H_6]$ вдвое меньшей, чем в предыдущих опытах, вместо ожидаемого понижения молекулярного веса наблюдается его заметное увеличение (табл. 2, опыты 5—7), но характер изменения молекулярного веса с ростом глубины превращения остается таким же, как и в опытах со 100%-ным пропиленом.

При фракционировании полимеров на вакуумной колонке с насадкой было найдено, что, несмотря на понижение среднечисленного коэффициента полимеризации, с ростом глубины превращения абсолютное количество высокомолекулярного продукта несколько увеличивается.

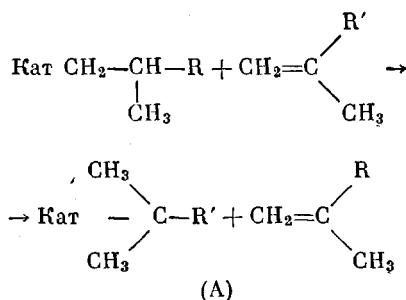
Так, через 15 мин. от начала опыта полимер-продукт содержит $2,6 \cdot 10^{-2}$ моля олигомеров с винилиденовыми двойными связями и среднечисленным коэффициентом полимеризации, равным 6,2, а в конце реакции (через 400 мин.) — $3,6 \cdot 10^{-2}$ моля продукта $v = 8,1$. Следовательно, уменьшение среднечисленного молекулярного веса олигомера в ходе опыта нельзя объяснить деполимеризацией.

Уменьшение среднечисленного коэффициента полимеризации во времени и его заметное увеличение при использовании более низкой начальной концентрации мономера объясняется тем, что образующиеся олигомеры являются агентами передачи цепи.

В таком случае увеличение молекулярного веса олигомеров при полимеризации в 50%-ной пропилен-пропановой смеси является следствием более низкой концентрации полимера — агента обрыва. Перенос цепи через мономер, согласно схеме, предложенной Натта, можно представить следующим образом [3]:

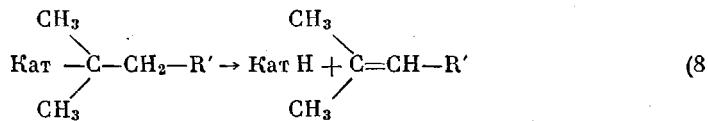


Так как олигомеры с винилиденовыми двойными связями — аналоги изобутилена, предполагается, что их взаимодействие с активным центром происходит иначе:



(т. е. по катионному механизму). О катионной полимеризации изобутилена на катализаторах Циглера известно из литературных данных [5].

Константа скорости присоединения пропилена к промежуточному продукту А, очевидно, очень мала, поэтому дальнейший рост цепи затруднен, а спонтанная диссоциация связи металл — углерод происходит с большой скоростью:



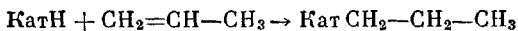
В результате образуется олигомер с внутренней двойной связью и реакционноспособный гидрид активного центра. Перенос цепи через полимер характерен для полимеризации пропилена на катионных катализаторах AlBr_3 , AlCl_3 , но при этом происходит образование полимера с тетразамещенными двойными связями

$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}'' \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}' \quad \text{R}'' \end{array}$ и не наблюдается уменьшения среднечисленного молекулярного веса с ростом концентрации полимера [6]. Можно полагать, что снижение молекулярного веса олигомеров при полимеризации пропилена в присутствии катализатора $\text{TiCl}_4 + (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ с увеличением концентрации полимер-продукта в зоне

реакции вызвано, как это уже отмечено выше, образованием нестабильного промежуточного соединения на активном центре. Наша гипотеза о спонтанной диссоциации промежуточного продукта А с образованием гидрида совпадает с точкой зрения Дануссо, который считает, что взаимодействие активного центра с двойной связью олефина должно быть слабым. Сильная поляризация в момент образования π-комплекса должна приводить, по его мнению, к спонтанной диссоциации с образованием гидрида активного центра. Электронная плотность винилиденовой двойной связи олигомера значительно больше, чем у винильной связи пропилена. Согласно отмеченному ранее, это должно увеличивать скорость спонтанной диссоциации.

В настоящее время нет надежных экспериментальных данных, позволяющих определить, по какой связи (Ti—С или Al—С) происходит олигомеризация пропилена, но известно, что гидриды титана и алюминия при 60—70° легко реагируют с олефинами [7, 8].

Регенерация активного центра происходит следующим образом:



В опыте 4 (табл. 2) получено 1,1 моля полимер-продукта, а $(изо-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}_3$ было $3,8 \cdot 10^{-3}$ моля, т. е. должно было образоваться по меньшей мере 1000 цепочек на один активный центр. Следовательно, система $(изо-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}_3 + \text{TiCl}_4$ является истинным катализатором олигомеризации пропилена, и в ходе реакции происходит многократная регенерация активного центра.

На основании предложенного механизма ограничения длины цепи выражение для среднечисленного коэффициента полимеризации можно представить в следующем виде:

$$v = \frac{k_p c_m}{k_0^m c_m + k_0^n c_n}, \quad (9)$$

где k_0^n , k_0^m , c_n — константы скорости ограничения длины цепи полимером, мономером и концентрация полимера, соответственно.

Это общеизвестное и широко применяемое уравнение является приближенным, так как здесь не учитывается вероятностный, статистический характер процесса полимеризации и поэтому применимо только для случая высокомолекулярной полимеризации. Действительно, из анализа равенства (9) видно, что при $c_m \rightarrow 0$, $v \rightarrow 0$, в то время, как коэффициент полимеризации не может быть меньше двух. Правая часть уравнения (9) есть ничто иное, как отношение вероятностей акта роста и акта обрыва $\chi / (1 - \chi)$. В том случае, если $\chi \rightarrow 1$, то $\chi / (1 - \chi) \simeq 1 / (1 - \chi)$, что, в свою очередь, приближенно равно коэффициенту полимеризации, так как при выводе равенства $v = 1 / (1 - \chi)$ суммирование вероятностей образования n -мера производится с 1 до ∞ . При низкомолекулярной полимеризации «лишняя» единица вносит уже существенную ошибку, поэтому необходимо пользоваться более точной формулой $v = \frac{2 - \chi}{1 - \chi}$. В последнем равенстве суммирование вероятностей образования n -мера производилось начиная с димера. Таким образом:

$$\frac{k_p c_m}{k_0^n c_n + k_0^m c_m} = \frac{\chi}{1 - \chi} \quad (10)$$

или, подставив значение вероятности акта роста, выраженное через коэффициент полимеризации $\left(\chi = \frac{v - 2}{v - 1} \right)$, получим:

$$v = \frac{k_p c_m}{k_0^m c_m + k_0^n c_n} + 2 \quad (11)$$

Необходимость этой поправки хорошо заметна в том случае, если $\kappa \rightarrow 0$ (при $c_m \rightarrow 0$), тогда пределом изменения коэффициента полимеризации является 2. Следует отметить, что уравнение (9) справедливо только для дифференциальных значений v , т. е. для среднечисленных коэффициентов полимеризации олигомера, образующегося в данный момент времени. Связь между дифференциальными коэффициентами полимеризации v' и интегральными коэффициентами:

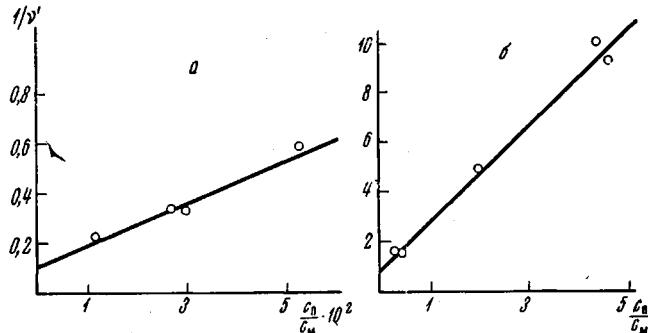


Рис. 2. Изменение коэффициента полимеризации в ходе опыта при $\alpha < 50\%$ (а) и $\alpha > 50\%$ (б)

полимеризации олигомера v , полученного в опыте с глубиной превращения α) определяется следующим равенством:

$$v = \frac{N_m}{N_p} = \frac{\alpha}{\int_0^\alpha \frac{1-\kappa}{2-\kappa} da} \quad (12)$$

или

$$\frac{\alpha}{v} = \int_0^\alpha \frac{1}{v'} da \quad (13)$$

Откуда

$$\frac{v - \alpha}{v^2} (dv/d\alpha) = \frac{1}{v'}, \quad (14)$$

где N_m , N_p — число молекул мономера, вступившего в реакцию и количество молекул образовавшегося полимера.

Зависимость дифференциального коэффициента полимеризации от глубины превращения представлена на рис. 3.

Первую производную $dv/d\alpha$ находили графически (рис. 3). Значения дифференциальных коэффициентов полимеризации приведены в табл. 1 и на рис. 3. На рис. 2 в координатах $1/v'^{-2}$, c_p/c_m показано изменение коэффициента полимеризации в ходе опыта. Хорошо видна выполнимость предложенной нами зависимости. Отношения констант k_0^p/k_0^m и k_p/k_0^m , найденные из этого графика, соответственно равны 83 и 9,8. О наличии акта передачи цепи через мономер свидетельствует тот факт, что уравнение (13) справедливо как для начальной концентрации мономера, равной 9,6 моль/л, так и для $[C_3H_6] = 4,8$ моль/л (50%-ная пропилен-пропановая смесь) (рис. 2). С ростом глубины превращения значение наблюдаемой константы скорости ограничения длины цепи полимером падает и для $\alpha > 50\%$ отношение констант k_0^p/k_0^m становится равным 18 (рис. 2, б), что можно объяснить изменением состава образующихся олигомеров (табл. 3).

Реакционная способность олигомера с внутренними двойными связями в реакции передачи цепей, очевидно, значительно ниже, чем у олигомеров с винилиденовыми концевыми группами. Понижение наблюданной констан-

ты в таком случае объясняется тем, что она отнесена к брутто-концентрации полимера.

Как известно, при полимеризации олефинов на катализаторах Циглера — Натта весьма распространена передача цепи металлоорганическими соединениями. Для ряда систем относительная доля таких актов ограничения длины цепи сравнительно невелика [4].

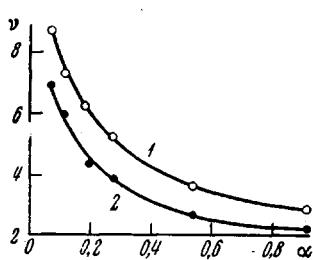


Рис. 3. Изменение интегральных (1) и дифференциальных (2) коэффициентов полимеризации с ростом глубины превращения

Внутренние двойные связи в основном образуются в результате изомеризации винилиденовых концевых групп, так как доля α -олефинов падает с ростом степени превращения (табл. 2 и 3). Скорость реакции изомеризации должна возрастать с увеличением концентрации катализатора. Дей-

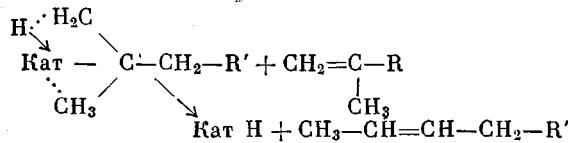
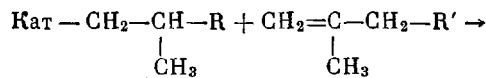
В последней серии опытов концентрацию катализатора изменяли в пределах 1,9—2,75 г/л, однако, как это видно из рис. 2, все точки хорошо укладываются в предложенную нами зависимость. Следовательно, доля передачи цепи через дихлоралюминийхлорид (если такой акт имеет место) практически не меняется и не вносит существенной ошибки в расчеты. При изменении концентрации катализатора в более широких пределах (при том же самом отношении $Al : Ti = 0,7$) изменение скорости реакции во времени не подчиняется мономолекулярному закону, поэтому уравнение (9) для таких опытов неприменимо.

Таблица 3

Изменение коэффициента полимеризации с ростом глубины превращения для $\alpha > 50\%$
($Al : Ti = 0,7 \pm 4$ мол. %; 60°; начальный объем жидкой фазы — 0,37 л $\pm 5\%$)

Опыт, №	$TiCl_4$, г	$(n_{30}C_4H_9)_2AlCl$, г	Глубина превращения, α	Коэффициент полимеризации	Коэффициент полимеризации, ν	Содержание групп в полимере, мол. %			C_6H_6 , мол./л	
						$>C=CH_2$	$=CH_2$	$=CH=CH_2$	Началь- ная	конечная
1	1,02	0,67	0,92	2,13	2,86	12,2	3,75	84,3	9,6	1,33
2	1,20	0,8	0,93	2,10	3,22	—	—	—	9,6	1,12
3	0,996	0,65	0,90	2,20	3,65	7,0	4,5	88,5	4,8	0,66
4	1,05	0,7	0,54	2,65	3,68	5,0	6,5	88,5	9,6	5,55
5	0,699	0,49	0,56	2,60	3,7	9,43	4,45	86,5	9,6	5,76

ствительно, из опытных данных имеем: при $[TiCl_4] = 0,86$ г/л (время реакции 5,5 час.) полимер содержит 34% олефинов с внутренними двойными связями, а для $[TiCl_4] = 4,35$ г/л (время реакции 70 мин.) доля такого продукта возрастает до 84%. Изомеризация олефинов на катализаторе Циглера отмечена рядом авторов [9]. Наряду с образованием внутренней двойной связи по реакции (8) возможна изомеризация метильной группы



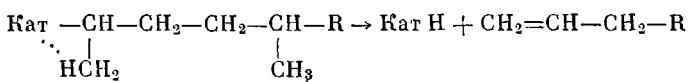
Другой причиной уменьшения молекулярного веса полимера и образования олефинов с внутренними двойными связями в ходе опыта могло бы

быть изменение катализитических свойств системы в результате ее «старения» или увеличение концентрации агентов обрыва — продуктов реакции между исходными компонентами катализатора. Для проверки этого предположения взаимодействие между $TiCl_4$ и $(изо-C_4H_9)_2AlCl$ производили без мономера в стандартных условиях в среде пропана при 60° (объем жидкой фазы — 370 мл, $TiCl_4$ — 1 г, $(изо-C_4H_9)_2AlCl$ — 0,64 г, Al : Ti = 0,7) в течение 3 час. Время старения катализатора найдено по изменению дифференциального молекулярного веса во времени. Из рис. 3 видно, что через три часа после начала реакции коэффициент полимеризации олигомеров не превышает 2—2,5. Через три часа после начала взаимодействия между исходными компонентами катализатора в реактор добавили 20 г пропилена. За два часа получено 7 г полимера со среднечисленным молекулярным весом 370 ($v = 8,8$). Продукт, согласно ИК-спектрам, имеет следующий состав: α -олефины (винилиденовые двойные связи) — 76%, олефины с внутренними двойными связями — 24%, т. е. результаты фактически совпадают с данными 15-минутного опыта в пропилен-пропане (6 г полимера на 380 мл жидкой фазы, мол. вес. 360; 36% олигомеров с внутренними двойными связями и 64% α -олефинов).

В опытах с малыми степенями превращения, чтобы избежать потери легких продуктов (димера, тримера), газ после окончания реакции последовательно пропускали через холодильник и ловушку со 100 мл ацетона. Холодильник и ловушки охлаждали тающим льдом. Анализом на хроматографе не обнаружено в ацетоне следов димера и тримера (предел чувствительности анализа $2-3 \cdot 10^{-2}\%$).

Результаты последнего опыта позволяют заключить, что катализитические свойства системы $TiCl_4 + (изо-C_4H_9)_2AlCl$ при олигомеризации пропилена с низкими мольными отношениями Al : Ti практически не меняются во времени. Следовательно, изменение состава полимер-продукта и среднечисленного коэффициента полимеризации в ходе опыта не зависит от времени старения катализатора.

Согласно классификации, предложенной Роха, системы Циглера — Натта по своим свойствам делятся на катионные, анионные и катализаторы промежуточного характера [10]. Система $TiCl_4 + (изо-C_4H_9)_2AlCl$ с низкими мольными отношениями Al : Ti не является чисто анионной, так как селективность этого катализатора сравнительно невелика. Образование винилиденовых концевых групп происходит в результате анионного присоединения мономера по типу «голова к хвосту». Вследствие низкой селективности катализатора часть молекул мономера присоединяется по типу «голова к голове», что приводит к образованию винильных двойных связей [1]:



т. е. предполагается, что в данном случае образование гидрида происходит по катионному механизму [10]. При определенных условиях около 30% макромолекул содержат винильные концевые группы (табл. 2). Олефины с винильными двойными связями наиболее реакционноспособны при полимеризации на катализаторах Циглера, поэтому понижение их мольной доли к концу опыта, как это уже отмечалось ранее, можно объяснить сополимеризацией таких олигомеров с растущими цепочками полипропилена.

Авторы выражают благодарность Ю. В. Киссину за анализ ИК-спектров и постоянный интерес к работе.

Выводы

Установлено, что система $TiCl_4 + (изо-C_4H_9)_2AlCl$ при мольном отношении Al : Ti = 0,7 является истинным катализатором олигомеризации пропилена, и ее свойства практически не меняются во времени. Основной акт

ограничения длины цепи — перенос через полимер; сделано предположение, что эта реакция сопровождается образованием на активном центре нестабильного промежуточного продукта, который спонтанно диссоциирует на гидрид металла активного центра и олигомер с внутренней двойной связью.

Найдено отношение константы скорости ограничения длины цепи полимером к константе скорости переноса цепи через мономер.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Н. Пирогов, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 5, 633, 1963.
2. В. И. Цветкова, О. Н. Пирогов, Д. М. Лисицын, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 585, 1961.
3. G. Natta, J. Pasquon, Advances in Catalysis, London — New York, v. 7, 1959, p. 71.
4. А. Н. Фирсов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1957.
5. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
6. C. M. Fontana, G. A. Kiglder, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3745, 1948; H. Kölbel, D. Klamann, M. Boldt, Brennstoff Chem., 42, 273, 1961.
7. Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 539.
8. A. S. Matlack, D. S. Breslow, J. Polymer Sci., A3, 2853, 1965.
9. H. Bestian, K. Clauss, Angew. Chem., 75, 1068, 1963.
10. M. Roha, Fortschr. Hochpol. Forsch., 4, 353, 1965.

OLIGOMERIZATION OF PROPYLENE ON CATALYST $TiCl_4 + (iso-C_4H_9)_2AlCl$

L. A. Rishina, O. N. Pirogov, N. M. Chirkov

Summary

In medium of liquid propylene at 40—70° C the system $TiCl_4 + (iso-C_4H_9)_2AlCl$ with ratio AL:Ti = 0,7 is true catalyst of propylene oligomerization and its properties are not changed with time. More than 1000 molecules of oligomer with number average degree of polymerization 2,8 are formed at each active center. Decrease of molecular weight in course of reaction (from 260 to 120) is due to growth of oligomer concentration which terminates chain propagation. Chain transfer to polymer occurs with rising of unstable intermediate product on active center which spontaneously dissociates on hydride of active center and oligomer with internal double bond. Equation for dependence of the polymerization degree on monomer and oligomer concentration has been proposed. Quantitative characteristics of elementary constants have been calculated.