

УДК 66.095.26:678.743

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С БУТИЛЕНОМ НА
РАСТВОРИМОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ**
 $(\text{цикло-}C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$

*П. Е. Матковский, Г. П. Белов, Л. Н. Руссиян,
 А. П. Лисицкая, Ю. В. Киссин, Т. И. Соловьева,
 А. А. Брикенштейн, Н. М. Чирков*

Полимеризация этилена в среде хлорсодержащих растворителей в присутствии системы $(\text{цикло-}C_5H_5)_2SiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ длительное время протекает с постоянной скоростью. Стационарный характер кинетики полимеризации в этих условиях обусловлен наличием реакций регенерации активных центров [1—4]. Полиэтилен, получаемый в присутствии катализитической системы $(\text{цикло-}C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ в среде этилхлорида, в отличие от других типов полиэтилена, характеризуется узким бимодальным молекулярно-весовым распределением, высокой кристалличностью и практически полным отсутствием разветвлений [4, 5]. Указанные отличия являются, по-видимому, причиной значительного улучшения физико-механических свойств этого типа полиэтилена, что делает его в определенной степени уникальным [6, 7]. Однако именно перечисленные выше особенности обуславливают возникновение определенных трудностей при переработке этого полиэтилена методами литья и экструзии. Для установления возможности улучшения реологических характеристик полиэтилена, которые определяются в первую очередь разветвленностью, характеристической вязкостью и молекулярно-весовым распределением, без ухудшения физико-механических свойств в данной работе изучена кинетика и механизм сополимеризации этилена с α -бутиленом.

Результаты и их обсуждение

Введение α -олефинов в зону реакции при полимеризации этилена на системе $(\text{цикло-}C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ в среде этилхлорида приводит к ряду эффектов, не наблюдавшихся ранее при сополимеризации этих мономеров в присутствии катализаторов Циглера — Натта.

Прежде всего это относительно стационарный характер кинетики полимеризации (рис. 1), как и в случае гомополимеризации этилена в этих же условиях. При содержании бутилена в газовой фазе меньше 0,3 об. % наблюдается двухступенчатый характер кинетики (рис. 1, б). Длительность первого стационарного участка при повышении концентрации бутилена резко сокращается, и уже при содержании бутилена в газовой фазе 0,7—1,0 об. % он исчезает. Скорость полимеризации на втором стационарном участке в 1,5—2,5 раза больше, чем на первом.

С повышением концентрации α -олефина в зоне реакции наблюдается увеличение скорости полимеризации этилена в этилхлориде (но не в толуоле) [8] и сокращение длительности стационарного действия катализитической системы. Указанные явления, как это видно из рис. 1, проявляются наиболее заметно при повышенных концентрациях α -бутилена. При содержании в газовой фазе до 20—30 об. % α -бутилена сополимеризация в начальный момент времени протекает с очень большой скоростью, после чего

следует быстрая дезактивация катализатора. Этилен также активирует систему $(\text{цикло-}C_5H_8)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ в этилхлориде, особенно при повышенных давлениях (рис. 2), но он обладает значительно более слабым активирующим действием, чем α -бутилен. Повышение температуры полимеризации приводит к ослаблению активирующего действия бутилена, что связано, видимо, с понижением концентрации его в зоне реакции и тем, что температура способствует активации системы более заметно, чем мономеры. Исходя из имеющихся литературных данных по сополимеризации этилена с α -олефинами на катализаторах Циглера — Натта, при повышении концентрации α -бутилена в зоне реакции следовало бы ожидать не повышения, а понижения скорости полимеризации [9]. Активирующее действие ненасыщенных соединений, как показано нами ранее [10], обусловлено увеличением скорости перехода диэтилалюминийхлорида в этилалюминийдихлорид, который вызывает повышение концентрации активных центров или их активности *.

α -Олефины, по-видимому, увеличивают также скорость превращения этилалюминийдихлорида в треххлористый алюминий, что является причиной резкого сокращения длительности стационарного действия системы.

Возрастание концентрации бутилена в растворе сопровождается понижением молекулярного веса образующихся полимеров (рис. 3). Реакции ограничения цепи с участием α -бутилена, приводящие к уменьшению молекулярного веса, включают как реакции передачи, так и реакции обрыва. Как известно, средний коэффициент полимеризации (v) определяется соотношением

$$v = \frac{\int_0^t k_p \cdot c_m \cdot n_p}{n_p^0 + \int_0^t (k_o^0 + k_n^0) \cdot c_o \cdot n_p + \int_0^t \sum k_{oa} c_{oa} n_p},$$

где k_p — константа скорости роста цепи; n_p и n_p^0 — текущая и начальная концентрация центров роста; c_m , c_o , c_a — концентрация этилена, олефина и агента ограничения соответственно; k_o^0 и k_n^0 — константы скорости обрыва и передачи цепи на олефин. Вышеприведенное соотношение можно представить в виде

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k_p c_m} + \frac{\int_0^t \sum k_{oa} c_{oa} n_p}{\int_0^t k_p c_m \cdot n_p} + \frac{(k_o - k_n^0)}{k_p} \cdot \frac{c_o}{c_m}$$

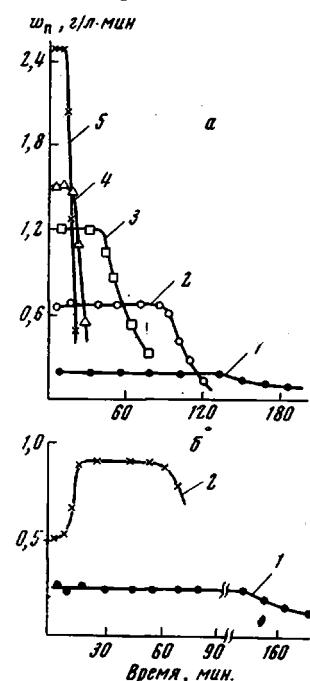


Рис. 1. Сополимеризация этилена с α -бутиленом на катализитической системе $(\text{цикло-}C_5H_8)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ в этилхлориде при 20°

а: $[Ti] = 0,3 \text{ ммоль/л}; Al/Ti = 30,0; PC_2H_4 = 0,3 \text{ ат};$ содержание бутилена в реагенте над раствором, об. %: 1 — 0; 2 — 0,74; 3 — 1,15; 4 — 2,28; 5 — 3,14; б: $[Ti] = 0,3 \text{ ммоль/л}; Al/Ti = 10; 1 — PC_2H_4 = 0,3 \text{ ат}; 2 — PC_2H_4 + C_2H_4 = 0,3 \text{ ат};$ α -бутилен — 0,24 об. %

* Механизм этих явлений изучается нами более подробно.

Из рис. 4 видно, что изменение коэффициента полимеризации с изменением концентрации бутилена в кородинатах $1/\bar{v} - c_0/c_m$ хорошо описывается линейной зависимостью, из которой легко определить отношение $(k_o^0 + k_n^0)/k_p$. То, что понижение молекулярного веса полимеров при повышении концентрации бутилена связано не только с обрывом, но и с

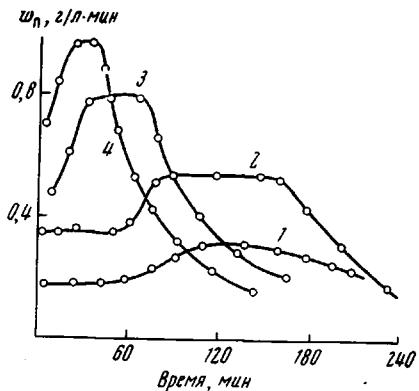


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика полимеризации этилена на системе $(\text{цикло-}\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ в этилхлориде при 20° в зависимости от давления этилена

$[\text{Ti}] = 0,3 \text{ ммол/л}; \text{Al/Ti} = 10; p_{\text{C}_2\text{H}_4} \text{ мм рт. ст.}: 1 - 460; 2 - 920; 3 - 1920; 4 - 3050$

Рис. 3. Влияние концентрации α -бутилена на характеристическую вязкость полимеров, полученных при сополимеризации этилена с бутиленом в этилхлориде (1) и в толуоле (2) при 20° :

1 — $[\text{Ti}] = 0,3 \text{ ммол/л}; \text{Al/Ti} = 30; p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,3 \text{ ат}; 2 - [\text{Ti}] = 1,71 \text{ ммол/л}; \text{Al/Ti} = 20 \pm 2; p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 320 \text{ мм рт. ст.}$

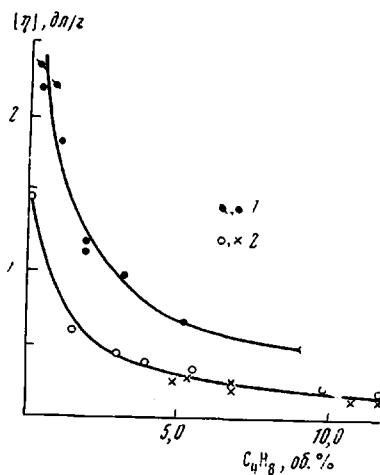


Рис. 3

передачей цепи на сомономер, подтверждается результатами, полученными при изучении сополимеризации этилена с бутиленом на системе $(\text{цикло-}\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ в толуоле (рис. 3) и [8]. Из табл. 1 видно, что в этом последнем случае число цепей, образующихся в расчете на атом титана даже без учета молекулярно-весового распределения превышает единицу, несмотря на то, что регенерация активных центров, которые должны были бы разрушаться в процессе обрыва, в этих условиях невозможна (если не допускать возможность окисления Ti^{3+} олефином).

Таблица 1

Влияние концентрации бутилена на выход и молекулярный вес полимеров при сополимеризации бутилена с этиленом в толуоле на системе $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ при 20° .
 $(\text{Al/Ti} = 18 \pm 1,5; \text{толуол} = 70 \text{ мл}; [\text{Ti}] = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 320 \text{ мм рт. ст.})$

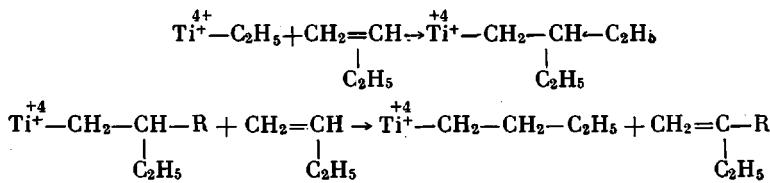
$c_{\text{C}_4\text{H}_8}, \text{моль/л}$	$[\eta], \text{дп/г}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$	$Q_{\text{П.}}, \text{с}$	$\Sigma n_p / \Sigma^*, \text{моль} \cdot 10^4$
0	1,46	935	1,6	0,17
0,034	0,45	170	1,2	0,7
0,068	0,31	96	0,9	0,94
0,0906	0,255	72	0,8	1,11
0,1133	0,22	58	0,9	1,55
0,136	0,195	50	0,75	1,5

* $\Sigma n_p / \Sigma$ — число макромолекул.

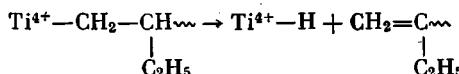
Кроме того из соотношения между понижением выхода полимера (примерно в 2 раза) и увеличением числа полимерных цепей (\sim в 9 раз) следует, что $k_n^{\text{C}_4\text{H}_8} / k_o^{\text{C}_4\text{H}_8} \approx 2-4,5$ (без учета молекулярно-весового распределения). В этилхлориде $(k_o^{\text{C}_4\text{H}_8} + k_n^{\text{C}_4\text{H}_8}) / k_p \approx 2,3 \cdot 10^{-3}$, а в толуоле — $4,45 \cdot 10^{-3}$. Эти оценочные расчеты показывают, что ограничение цепи бутиленом протекает

весьма интенсивно, тогда как ограничение цепи этиленом играет второстепенную роль [4, 7]. Различие в поведении этилена и бутилена при ограничении роста цепи вызваны, видимо, подвижностью атомов водорода в β -положении к атому титана.

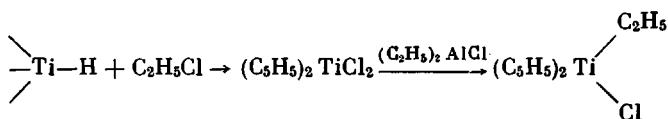
Передача цепи на α -бутилен может быть представлена следующей схемой



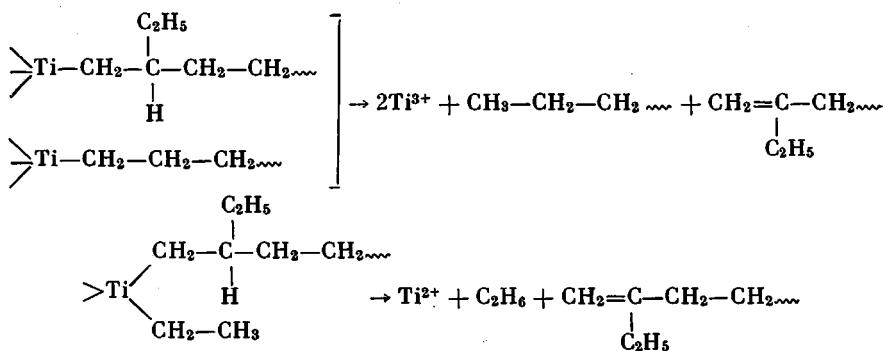
Не исключено, что ограничение цепи может протекать с промежуточным образованием титан-гидридной связи



Реакции такого типа наблюдались, например, при полимеризации пропилена на системе $\text{TiCl}_4 - (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ в пропилене [11]. Образующаяся при этом титан-гидридная связь может реагировать с этиленом (либо с этилхлоридом, что ведет к образованию центров роста



Обрыв цепи может происходить после вхождения α -бутилена в растущую цепь по межмолекулярному или (после повторного алкилирования) по внутримолекулярному механизму [12, 13]



Последние две реакции являются причиной быстрой дезактивации системы $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ в толуоле, где регенерации активных центров не происходит. Участие α -олефинов в реакциях ограничения роста полимерных цепей позволяет в широких пределах регулировать молекулярный вес образующихся полимеров.

При полимеризации этилена в присутствии бутилена наблюдается значительное сокращение длительности роста полимерной цепи по сравнению с гомополимеризацией этилена. Длина полимерных цепочек, образующихся в процессе сополимеризации, достигает предельного значения в течение 20–30 мин. (о чем свидетельствует изменение молекулярного веса во времени) (рис. 5), тогда как при гомополимеризации этилена молекулярный вес полимера растет в течение более чем 100 мин. [14]. Это явление, очевидно, связано с изменением констант скоростей роста и ограничения цепи, что возможно при изменении природы каталитически активной частицы.

Можно предположить, что вторичные активные центры образуются на основе трехвалентного титана. Не исключено также, что изменение природы исходного активного центра связано с превращениями сокатализатора.

Образующиеся при этом полимеры, в отличие от гомополимеров этилена, имеют более узкое молекулярно-весовое распределение (рис. 6). При увеличении концентрации бутилена от 0 до 2,45 об. %, отношение M_w/M_n падает от 2,5 до 1,65. Бимодальный характер молекулярно-весового рас-

пределения обусловлен, по-видимому, существованием (одновременным или последовательным) различных активных центров. Соотношением кон-

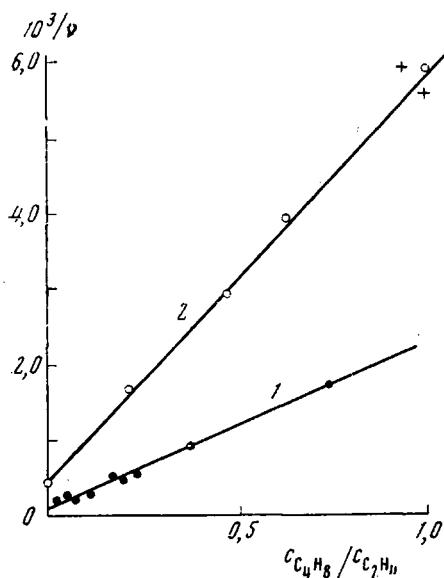


Рис. 4

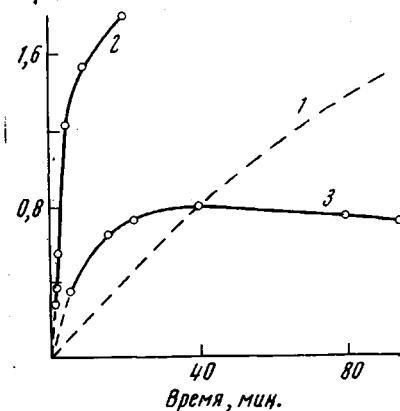


Рис. 5

Рис. 4. Изменение среднего коэффициента полимеризации (\bar{v}) в зависимости от концентрации бутилена в координатах $1/\bar{v} - c_{C_4H_8} / c_{C_2H_4}$. Условия и обозначения прямых — см. рис. 3

Рис. 5. Изменение характеристической вязкости полимеров во времени при сополимеризации этилена с бутиленом (2, 3) и при гомополимеризации этилена (1):

1 — $[Ti] = 0,3$ ммоль/л; $p_{C_2H_4} = 0,3$ ат; 2 — 1,2 об. % C_4H_8 , $Al/Ti = 11$; 3 — 4,5 об. % C_4H_8 ; $Al/Ti = 44$

stant скоростей роста и обрыва цепи с участием C_4H_8 , видимо, определяется выход полимера [9] (табл. 1). Во всем остальном кинетические закономерности остаются такими же, как и при гомополимеризации этилена [2, 5, 7]. Так, например, увеличение мольного отношения Al/Ti при прочих неизмененных условиях ($c_{C_4H_8} = \text{const}$) приводит к увеличению длительности стационарного действия системы и к понижению скорости полимеризации (рис. 7).

Изучение ИК-спектров фракционированных и нефракционированных полимеров, полученных при полимеризации этилена в присутствии α -бутилена, показало, что помимо полос, характерных для ИК-спектров полиэтилена в них присутствуют полосы симметричных деформационных колебаний CH_3 -групп (1380 см^{-1}), которые свидетельствуют о протекании сополимеризации этилена с бутиленом. Эти полосы отчасти могут быть обусловлены концевыми метильными группами, однако приближенный расчет показывает, что количество CH_3 -групп на концах молекул не превышает 10% от общего количества CH_3 -групп в полимере.

Кроме этого в спектрах сополимеров (рис. 8) присутствуют две полосы, обусловленные внешнеспиральными деформационными колебаниями групп C—H при двойных связях: 888 см^{-1} — винилиденовая, 911 см^{-1} — винильная связь. Почти во всех случаях интенсивность полосы 888 см^{-1} значительно выше, чем интенсивность полосы 911 см^{-1} , и они сравнива-

ются только при содержании бутилена в сополимере 0,1 мол. %. Эти данные являются дополнительным подтверждением рассмотренного выше механизма ограничения цепей. Следует отметить, что расчет среднечислового молекулярного веса полимеров по данным ИК-спектроскопии находится в удовлетворительном соответствии с результатами, полученными методом вискозиметрии (рис. 9). В спектрах сополимеров с высоким содержанием бутилена (рис. 8), которые представляют высоковязкие масла, помимо интенсивной полосы 1380 cm^{-1} , присутствует также полоса средней интенсивности

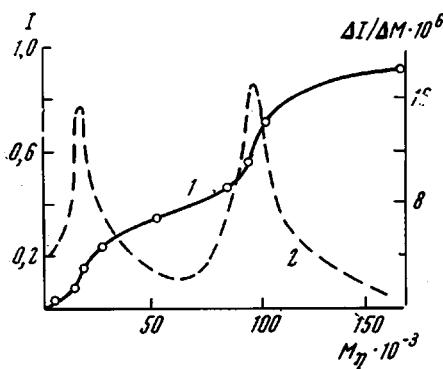


Рис. 6

Рис. 6. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые молекулярно-весового распределения сополимера этилена с бутиленом
Содержание C_4H_8 в исходной смеси 2,45 об.%; $p_{\text{C}_2\text{H}_4} + \text{C}_4\text{H}_8 = 2.0 \text{ ат}$; $[\text{Ti}] = 0.3 \text{ ммоль/л}$;

$\text{Al/Ti} = 20$; 1 — весовая доля фракций

Рис. 7. Влияние мольного отношения Al/Ti на кинетику сополимеризации этилена с бутиленом при 20° в этилхлориде

$[\text{Ti}] = 0.3 \text{ ммоль/л}$; $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.3 \text{ ат}$; содержание бутилена в исходной смеси мономеров — 0,8 об.%. Al/Ti : 1 — 10,0; 2 — 23,3; 3 — 33,3; 4 — 46,6

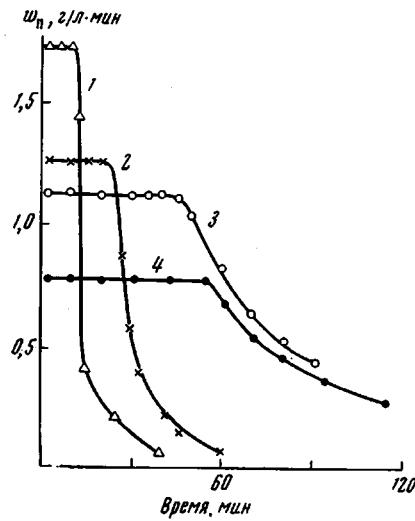


Рис. 7

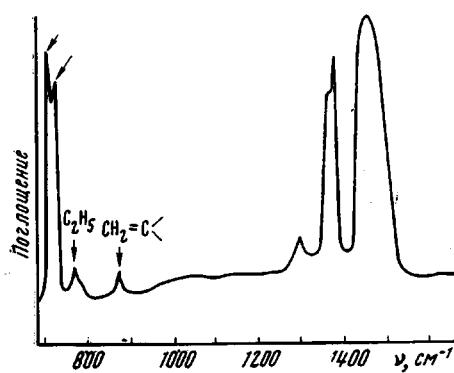


Рис. 8

Рис. 8. ИК-спектр сополимера этилена с α -бутиленом

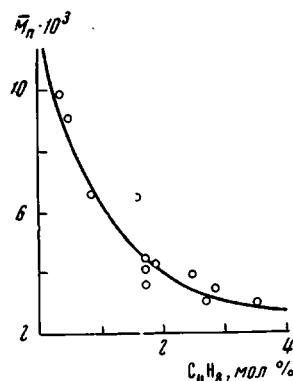


Рис. 9

Рис. 9. Изменение среднечислового молекулярного веса (рассчитанного по ИК-спектрам) сополимеров в зависимости от состава сополимера. Сополимеры получены в толуоле при 20°

770 cm^{-1} , относимая к колебаниям этильной группы [15]. Присутствие этой полосы указывает на то, что при сополимеризации бутилен вступает в цепь без изомеризации. Обращает на себя внимание, что в таких сопо-

лимерах сравнительно высокое содержание бутилена приводит к понижению кристалличности полиэтиленового типа, о чем свидетельствует перераспределение интенсивности полос 730 и 720 cm^{-1} .

Содержание бутилена в сополимерах зависело от состава исходной смеси и колебалось в пределах от 0 до 7 мол. % (рис. 10). В области изученных концентраций наблюдалась почти пропорциональная зависимость количества α -бутилена в сополимерах от количества его в исходной газовой смеси. Специальными опытами было установлено, что гомополимеризация бутилена в присутствии системы (цикло- C_5H_8)₂TiCl₂—(C_2H_5)₂AlCl в толуоле не происходит. В этилхлориде при высоких концентрациях бутилена после некоторого индукционного периода начинается быстрая катионная полимеризация бутилена, протекающая с выделением большого количества тепла, в результате которой образуются маслообразные олигомеры. Введение небольшого количества этилена в реактор резко сокращает длительность индукционного периода. Эти наблюдения указывают на низкую скорость внедрения бутилена по связи Ti—C.

При подаче в реактор заранее приготовленной смеси этилена с бутиленом при стационарном протекании сополимеризации наблюдается увеличение содержания бутилена в газовой фазе, что связано с более низкой реакционной способностью этого сомономера по сравнению с этиленом. При низких содержаниях бутилена в исходной смеси мономеров после некоторого периода, на протяже-

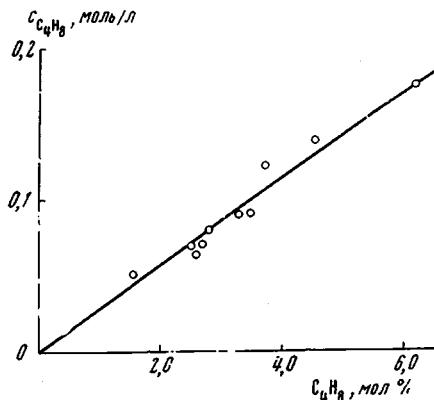


Рис. 10. Зависимость содержания звеньев бутилена в сополимере от состава исходной смеси мономеров, сополимеризация в толуоле при 20°

газовой фазе, что связано с более низкой реакционной способностью этого сомономера по сравнению с этиленом. При низких содержаниях бутилена в исходной смеси мономеров после некоторого периода, на протяже-

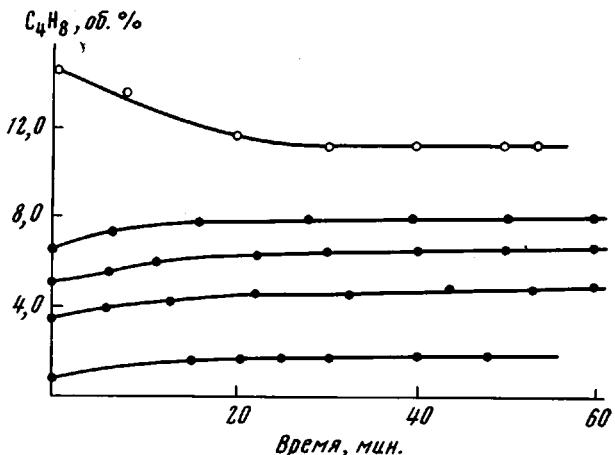


Рис. 11. Изменение содержания α -бутилена в газовой фазе при сополимеризации этилена с бутиленом в толуоле (в реактор вводили смесь мономеров)

нии которого соотношение мономеров в газовой фазе изменяется, наступает длительный промежуток времени, когда оно остается неизменным (рис. 11). Это обстоятельство позволяет воспользоваться кинетическим методом, разработанным для определения констант относительной активности мономеров [16]. Если не учитывать расходования сомономера в ре-

акции ограничения цепи, то при статическом способе сополимеризации в присутствии изучаемой системы расходование бутилена будет происходить, в основном, в реакции присоединения его после этилена, т. е.

$$w_{C_4H_8} = -\frac{dC_4H_8}{dt} = k_{12} c_{C_4H_8} \cdot n_p$$

Когда в процессе сополимеризации устанавливаются неизменные парциальные давления каждого из сомономеров, в системе имеет место равенство между скоростью подачи сомономеров в реактор и скоростью расходования их при вхождении в полимерную цепь. Отсюда состав сополимера в пределе будет равен составу поступающей газовой смеси. Если в реакционной зоне заранее создать предельные соотношения мономеров, то на протяжении всего процесса будет выполняться указанное равенство и состав сополимера будет постоянным.

Как известно [8], состав сополимера определяется соотношением

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\frac{k_{11}}{k_{12}} \cdot \frac{M_1}{M_2} + 1}{1 + \frac{k_{22} \cdot M_2}{k_{21} \cdot M_1}}$$

Учитывая, что $k_{22} < k_{21}$, а также, что $M_2 < M_1$, получим

$$\frac{m_1}{m_2} = r_1 \frac{M_1}{M_2} + 1$$

Используя кинетические данные и результаты ИК-спектрального анализа сополимеров (табл. 2), удалось оценить значения констант относи-

Таблица 2

Влияние концентрации мономеров на состав сополимеров этилена с α -бутиленом
при 20°
($c_{Ti} = 1,64$ ммоль/л; Al/Ti = $18 \pm 2,0$)

$[C_4H_8]$, моль/л (M_2)	$[C_2H_4]$, моль/л (M_1)	M_1/M_2	C_4H_8 в сопо- лимере, моль %	$CH_3/1000$	m_1/m_2	r_1
В толуоле *						
0,0452	0,1475	3,26	1,81	8,9	3,0	16,25
0,0637	0,145	2,28	2,63	12,8	37,0	16,20
0,0802	0,1425	1,78	2,80	13,6	34,7	18,90
0,0698	0,144	2,06	2,63	12,8	37,0	17,40
0,091	0,141	1,55	3,50	16,9	27,6	17,20
0,1275	0,136	1,065	3,74	18,0	25,6	23,20
0,1765	0,129	0,73	6,26	30,0	15,0	19,20
0,1415	0,134	0,946	4,58	21,9	20,7	20,80
0,0654	0,1445	2,21	2,61	13,2	37,5	16,50
0,090	0,1415	1,58	3,35	15,3	28,8	18,20
$r_{1cp} = 18,4 \pm 2,2$						
В этилхлориде **						
0,0319	0,246	7,7	1,10	5,15	90,0	11,55
0,0308	0,245	7,97	0,59	2,97	168,0	21,0
0,0907	0,237	2,61	2,42	11,76	40,3	16,2
0,162	0,227	1,40	5,55	26,30	17,0	11,4
0,0415	0,244	5,88	0,78	3,87	127,0	22,6
0,0391	0,241	6,17	1,37	6,74	72,0	11,5
0,0372	0,247	6,64	1,02	5,04	97,0	14,45
$r_{1cp} = 15,5 \pm 3,5$						

* $[Ti] = 1,64$ ммоль/л, Al/Ti = 182 ± 2 .

** $[Ti] = 0,3$ ммоль/л, Al/Ti = 10

тельной активности мономеров. При сополимеризации этилена с бутиленом в этилхлориде при 20° $r_1 = 15,5 \pm 3,5$, а в толуоле $18,4 \pm 2,2$. Таким образом, активность мономеров по отношению к центрам роста резко уменьшается при переходе от этилена к бутилену, что является типичным для комплексных катализаторов.

Следует заметить, что количественные определения соотношений констант скорости ограничения цепи к константе скорости роста и констант относительной активности мономеров имеют лишь оценочный характер, в связи с тем, что в ходе сополимеризации происходит качественное изменение как титановой, так и алюминиевой части катализатора; это не может не влиять на кинетические характеристики активных центров. С дру-

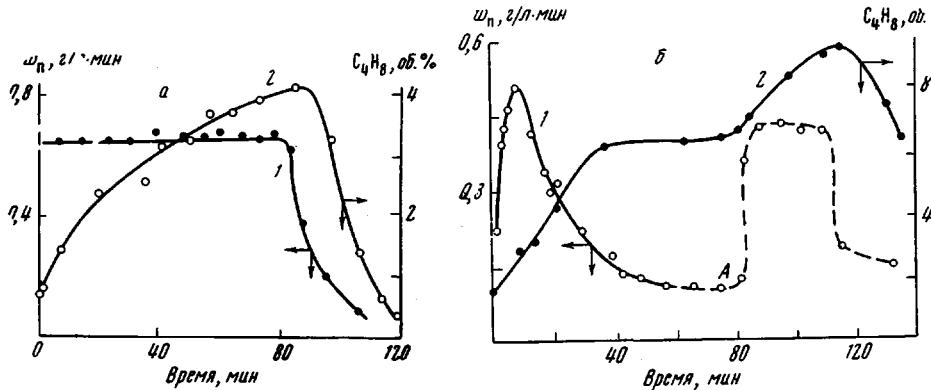


Рис. 12. Кинетика сополимеризации при 20° этилена с бутиленом (1) и изменение содержания α-бутилена в газовой фазе (2)
а: в этилхлориде; $[Ti] = 0,3 \text{ ммоль/л}$, $Al/Ti = 30$; 1 — содержание бутилена в исходной смеси 5,5 об.%; б: в толуоле при подаче в реактор смеси мономеров, содержащей 8 об.-% C_4H_8 . А — момент введения 1,5 мл CCl_4

гой стороны, оценки выполнены в весьма узкой области концентраций, что также отражается на точности.

Последнее обстоятельство вызвано тем, что при повышенных концентрациях бутилена в зоне реакции стационарные концентрации мономеров никаким образом не достигаются из-за того, что наряду с сополимеризацией начинается олигомеризация. Особенно интенсивно олигомеризация протекает после окончания стационарного периода, когда начинается падение активности системы в реакции полимеризации этилена (рис. 12, а). При этом содержание бутилена в газовой фазе резко понижается практически до нуля, после чего система уже не проявляет катализитической активности. В отличие от этого в толуоле продукты дезактивации исходной катализитической системы не вызывают олигомеризацию бутилена [8]. Введение в реактор уже после дезактивации исходного катализатора (в среде толуола) некоторого количества CCl_4 , дихлорэтана или хлорбензола вызывает на некоторое время активацию катализатора и олигомеризацию бутилена (рис. 12, б). Результаты изучения физико-механических свойств сополимеров и олигомеризации бутилена в присутствии продуктов взаимодействия компонентов катализатора между собой и с галоидсодержащим растворителем будут опубликованы в последующих сообщениях.

Экспериментальная часть

Методика экспериментов, а также очистка применяемых растворителей, этилена и компонентов катализатора описаны ранее [1, 2, 4]. Бутилен получен катализитической дегидратацией бутилового спирта при 300° над окисью алюминия, отравленной KOH . По данным хроматографического анализа он содержал до 0,3% цис- и транс-бутенов-2. Толуол очищали обычным способом, а затем дважды перегоняли над натриевой проволокой или гидридом кальция.

Методики фракционирования полимеров и обработка результатов описаны в [4, 5, 7]. Молекулярный вес полимеров рассчитывали по уравнению $[\eta] = 6,77 \cdot 10^{-4} M^{0,67}$ [17] ($[\eta]$ определяли при 135° в декалине).

Количественные определения содержания бутилена в полученных сополимерах проводили путем записи спектра сополимера на спектрофотометре UR-10 с компенсацией полистиленом, полученным на этой же системе, по методу Вильборна [18].

Образцы толщиной от 100 до 300 мкм готовили прессованием при $150-180^\circ$ и давления до 150 кГ/см². Молекулярный вес сополимеров рассчитывали по уравнению

$$\bar{M}_n = \frac{124\,500 \cdot l}{D_{890}},$$

где l — толщина образца, D_{890} — пропускание.

Выводы

1. При сополимеризации этилена с α -бутиленом на растворимой катализитической системе $(цикло-C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ наблюдали повышение активности системы и сокращение длительности стационарного действия катализатора.

2. Бутилен принимает участие в реакциях обрыва и передачи цепи, что позволяет регулировать молекулярный вес образующихся полимеров.

3. При полимеризации этилена в присутствии бутилена наблюдается значительное сокращение длительности роста цепи по сравнению с гомополимеризацией этилена.

4. Сополимеры, в отличие от гомополимеров этилена, имеют более узкое бимодальное молекулярно-весовое распределение.

5. Получены сополимеры, содержащие до 7 мол. % бутилена. Оценены константы относительной активности мономеров.

6. Установлено, что продукты дезактивации катализитической системы $(цикло-C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ в среде галоидсодержащих растворителей вызывают олигомеризацию бутилена.

Институт
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
25 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. А. Фушман, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, 164, 1085, 1965; Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 2075.
2. Г. П. Белов, Н. Б. Богоомолова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Кинетика и катализ, 8, 265, 1967.
3. Э. А. Фушман, М. П. Герасина, С. П. Уткин, Л. Н. Распопов, Н. М. Чирков, Х.-М. А. Брикенштейн, В. И. Цветкова, Пласт. массы, 1966, № 10, 3.
4. Г. П. Белов, А. П. Лисицкая, Н. М. Чирков, В. И. Цветкова, Высокомолек. соед., А9, 1269, 1967.
5. Г. П. Белов, С. К. Колточихина, Л. И. Атанасова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1275; Высокомолек. соед., 8, 1852, 1966.
6. Л. Н. Распопов, И. Н. Мусаелян, Н. М. Чирков, И. В. Еремина, Высокомолек. соед., 7, 1301, 1965.
7. Г. П. Белов, Л. Н. Распопов, А. П. Лисицкая, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 8, 1568, 1966.
8. J. D. Rubin, R. E. Wiman, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 6, 253, 1965; Makromolek. Chem., 94, 160, 1966; J. D. Rubin, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1119, 1967.
9. G. H. Nam, Copolymerization, New York — London, 1970.
10. П. Е. Матковский, Г. П. Белов, А. П. Лисицкая, Л. Н. Руссиян, Х.-М. А. Брикенштейн, М. П. Герасина, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., А12, 1662, 1970.
11. Л. А. Ришина, О. Н. Пирогов, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., А11, 995, 1969.
12. А. Е. Шилов, А. К. Шилова, Б. Н. Бобков, Высокомолек. соед., 4, 1688, 1962.
13. Ф. С. Дьячковский, А. К. Шилова, А. Е. Шилов, Высокомолек. соед., 8, 308, 1966.

14. Г. П. Белов, В. И. Кузнецова, Т. И. Соловьева, Н. М. Чирков, С. С. Иванчев, Kinetics and Mechanism of Polyreactions, preprints 4/12, vol. II, Budapest, 1969.
 15. M. C. Harvey, A. D. Ketley, J. Appl. Polymer Sci., 5, 247, 1961.
 16. А. П. Фирсов, И. Н. Мешкова, И. Д. Кострова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 8, 1860, 1966.
 17. R. S. Francis, R. C. Cooke, J. H. Elliott, J. Polymer Sci., 31, 453, 1958.
 18. J. Willbourn, J. Polymer Sci., 34, 569, 1959.
-

COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE WITH BUTYLENE ON SOLUBLE CATALYTIC SYSTEM $(C_6H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$

*P. E. Matkovskit, G. P. Belov, L. N. Russtan, A. P. Lisitskaya,
Yu. V. Kissin, T. I. Solov'eva, A. A. Brikenstein, N. M. Chirkov*

Summary

Copolymerization of ethylene with butylene on soluble catalytic system $(C_6H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ has been studied, C_2H_5Cl and toluene solutions. In ethyl chloride activity of the catalyst in increased and stationary period is shortened, due to increased accumulation $AlC_2H_5Cl_2$ in course of polymerization. Butylene takes part in chain transfer and termination that enables to regulate the molecular weight of the polymers. Polymerization of ethylene in presence of butylene proceeds with faster rate to ethylene homopolymerization. The copolymers have narrow bimodal molecular weight distribution. The copolymers with 7 mole % of butylene have been obtained, the relative activities of the monomers have been estimated. The deactivated catalyst in the halogenated solvent causes oligomerization of butylene.
