

УДК 66.095.26:678.743

**АКТИВАЦИЯ ГОМОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
 $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ НЕНАСЫЩЕННЫМИ
 УГЛЕВОДОРАДАМИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА**

**П. Е. Матковский, Г. П. Белов, А. П. Лисицкая,
 Л. Н. Руссиян, Х.-М. А. Брикенштейн, М. П. Герасина,
 Н. М. Чирков**

Катализитические системы, приготовленные на основе $(C_5H_5)_2TiCl_2$ и металлоорганических соединений, в процессе полимеризации этилена в ароматических и насыщенных углеводородных растворителях быстро дезактивируются [1—3]. Установлено, что в среде хлорсодержащих растворителей (1,2-дихлорэтан, хлористый этил) происходит регенерация активных центров, в результате чего полимеризация этилена в присутствии системы $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ длительное время протекает стационарно [3—8]. Эти и другие исследования [8—11] свидетельствуют о том, что число, природа и свойства частиц, активных в процессе полимеризации, определяются не только взаимодействием между компонентами катализатора, но и специфическим взаимодействием компонентов катализитической системы и продуктов их реакции с применяемым растворителем и мономером.

Результаты и обсуждение

Осуществление полимеризации этилена в присутствии α -, β - или изоолефинов, диенов и некоторых ароматических соединений оказывает значительное влияние на величину стационарной скорости, длительность стационарного действия и эффективность системы, а также на свойства образующегося полиэтилена (рис. 1, таблица).

**Влияние бутилена на кинетику полимеризации этилена в присутствии системы
 $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ в хлористом этиле при 0°**
 $[Ti] = 0,3$ моль/л; $Al/Ti = 20,0$; $p_{C_2H_4} = 0,3$ ат, хлористый этил — 0,2 л)

Содержание бутилена в смеси мономеров над раствором, об. %	Выход полимера за время до полной дезактивации катализатора	Стационарная скорость полимеризации, $\text{г}/\text{л} \cdot \text{мин}$	$[\eta]^*$, $\text{дл}/\text{с}$	Длительность стационарного участка, мин.	Число образовавшихся макромолекул без учета МВР, м.м.о.в.	Молекулярное распределение ** M_w/M_n	Число образовавшихся макромолекул с учетом МВР, в результате регенерации центров роста, м.м.о.в.	Скорость регенерации центров роста, м.моль/мин
0	31,3	0,20	1,20	140	0,442	2,2	0,6724	0,0048
0,75	11,9	0,65	0,24	80	1,89	1,9 ***	3,39	0,0425
1,15	13,8	1,2	0,26	22	1,90	1,7	2,93	0,1392
22,8	8,2	1,5	0,16	14	2,36	1,5 ***	3,24	0,231
31,4	5,2	2,5	0,12	8—12	2,27	1,5 ***	3,10	0,310

* В декалине при 135° и с $0,12$ г/100 мл.

** Молекулярный вес рассчитывали по уравнению $[\eta] = 6,77 \cdot 10^{-4} M^{0,67}$ [12].

*** Приближенные значения, полученные экстраполяцией.

Из данных, представленных на рис. 1, видно, что полимеризация этилена в среде хлористого этила на изучаемой системе в присутствии пропилена, α -бутена, гептена-2 и изобутилена сопровождается повышением скорости расходования мономера и сокращением длительности стационарного действия каталитической системы. Указанные явления, как это видно на примерах пропилена и α -бутена (рис. 1, таблица), с повышением концентрации ненасыщенного соединения в зоне реакции проявляются все более резко. Следует заметить, что бутилен, будучи значительно менее реакционноспо-

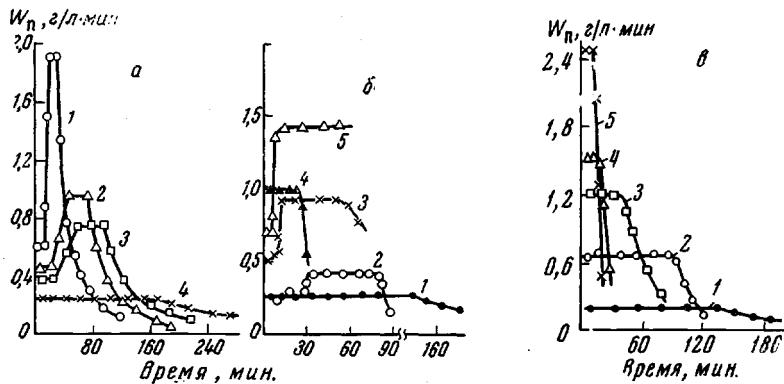


Рис. 1. Полимеризация этилена при 20° на гомогенной каталитической системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ в хлористом этиле в присутствии пропилена (a), изобутилена α -бутена (3b, 5b) и гептена-2 (4b), бутилена

(Ti), ммоль/л: а: 1—3 — 0,4; 4 — 0,3; б: 1—4 — 0,3; 5 — 0,1; в — 0,3 Al/Ti; а — 10, б — 20, в — 30. Давление мономеров (атм): а: 1—3 — 0,73; 4а, 1б — 46, в — 0,3; 5б — 1. Содержание ненасыщенных добавок, об.%: а: 1 — 7,8; 2 — 14,2; 3 — 17,4; 4 — 0; б: 1 — 0; 2 — 3,2; 3, 5 — 0,24; 4 — 1,0; в: 1 — 0; 2 — 0,74; 3 — 1,15; 4 — 22,8; 5 — 31,4

собным мономером, чем этилен, расходуется лишь в незначительной степени. При этом после внедрения бутилена в растущую цепь в большинстве случаев происходит ограничение цепи, в процессе которого титан может восстанавливаться [8—11]. Возрастание концентрации бутилена сопровождается понижением молекулярного веса образующихся полимеров и повышением числа полимерных цепей в расчете на моль $(C_5H_5)_2TiCl_2$. В совокупности эти данные свидетельствуют об увеличении скорости регенерации центров роста, что является одной из причин активации каталитической системы при полимеризации этилена в присутствии ненасыщенных углеводородов. Понижение молекулярного веса образующихся полимеров частично может быть связано с линейной передачей цепи на бутилен, однако реакция передачи не может являться причиной повышения скорости полимеризации.

При полимеризации этилена в бензоле на этой же системе регенерация активных центров не наблюдалась [13]. Как видно из рис. 2, присутствие α -бутилена в реакционной смеси при полимеризации этилена в толуоле не приводит к активации катализатора. Эти наблюдения свидетельствуют о том, что отмеченные явления не вызваны увеличением концентрации частиц, содержащих Ti^{3+} , который, как это показано в [8—11], образуется в аналогичных системах под воздействием олефинов. Для выяснения механизма элементарных актов, протекающих в системе, следует учесть, что активирующее действие пропилена, изо- и α -бутилена при низком содержании их в исходной смеси мономеров наиболее заметно проявляется на поздних этапах полимеризации, т. е. является фактором кинетическим. Полученные данные указывают на то, что активирующее действие возрастает в ряду α -олефинов от этилена к пропилену и α -бутену.

Следует отметить также, что при сополимеризации этилена с α -олефинами в присутствии других катализаторов Циглера — Натта, введение α -

олефинов в зону реакции сопровождалось не повышением, а уменьшением скорости полимеризации из-за более низкой реакционной способности α -олефина [14]. Повышение скорости регенерации центров роста и стационарной скорости полимеризации, вероятно, обусловлено накоплением $C_2H_5AlCl_2$ при переходе $(C_2H_5)_2AlCl \rightarrow C_2H_5AlCl_2$ в процессе многократного алкилирования соединений четырехвалентного титана:

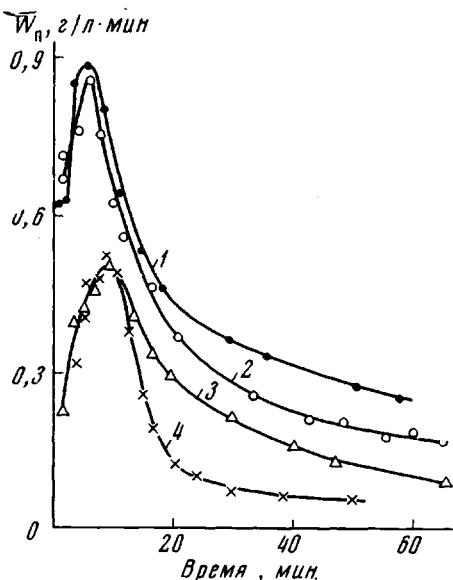
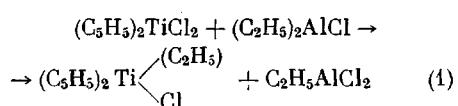
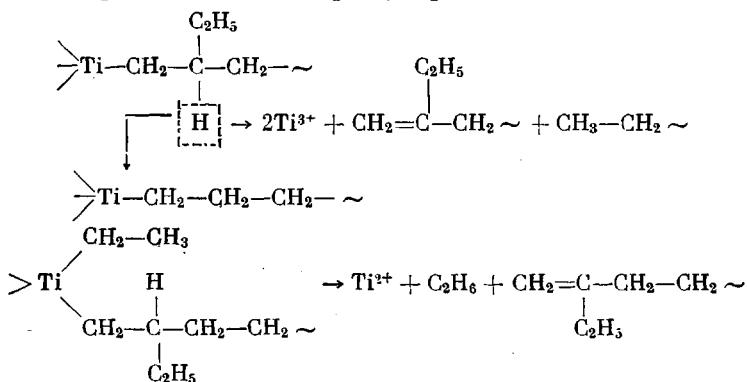


Рис. 2. Полимеризация этилена при 20° на каталитической системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ в толуоле в присутствии бутилена

$[Ti] = 1,72 \text{ ммол/л}; Al/Ti = 20,0; p_{C_2H_4} = 300 \text{ мм рт. ст. Содержание бутилена в реакторе над раствором (об. %): } 1 - 0; 2 - 1,9; 3 - 2,6; 4 - 4,3$

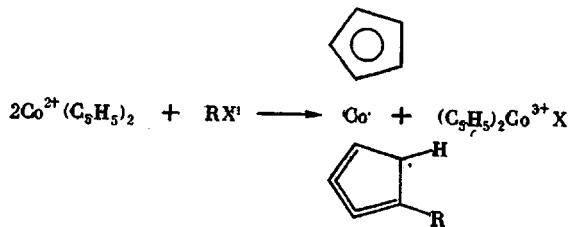
из-за более высокой подвижности третичного атома водорода в β -положении к атому титана, по-видимому, значительно ускоряется [15] и происходит по межмолекулярному или (после повторного алкилирования) по внутримолекулярному механизму [8, 9, 16]



ИК-спектральное исследование образующихся при этом полимеров показало, что макромолекулы содержат винилиденовые связи и до 7 мол. % бутилена. Это подтверждает предложенный механизм ограничения и указывает, что обрыв полимерной цепи происходит далеко не после каждого внедрения молекулы α -олефина (при гомополимеризации этилена в этих же условиях винилиденовая ненасыщенность в полимерах не наблюдалась). Восстанов-

ление Ti^{4+} до Ti^{3+} подтверждается появлением сигнала ЭПР, характерного для комплексов трехвалентного титана с алюминийорганическими соединениями [10, 17]. Реакции такого типа при полимеризации этилена в углеводородных растворителях приводят к необратимой гибели активных центров и резкому падению скорости полимеризации (в состав активных центров входит Ti^{4+} [8, 9]). Стационарный характер кинетики полимеризации этилена на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ в среде дихлорэтана и хлористого этилена и образование 4—6 полимерных цепочек на атом титана свидетельствуют о регенерации активных центров, которая, как предполагают, протекает путем окисления Ti^{3+} (или Ti^{2+}) применяемым растворителем с последующим алкилированием образующихся соединений четырехвалентного титана [4, 6, 13].

Окисление Ti^{3+} дихлорэтаном до Ti^{4+} подтверждено методом ЭПР [13]. Введение дихлорэтана в раствор голубого комплекса, содержащего Ti^{3+} , приводит к исчезновению сигнала ЭПР и изменению окраски раствора (механизм и кинетика этой реакции подробно изучаются). Реакции окисления низковалентных циклопентадиенильных соединений титана галоидсодержащими соединениями наблюдали Лонг и Бреслов $((C_5H_5)_2TiCl + CH_2Cl_2 \rightarrow (C_5H_5)_2TiCl_2)$ [18], а также Разуваев и Латяева $((C_5H_5)_2Ti + CCl_4 \rightarrow (C_5H_5)_2TiCl_2)$ [19]. Известно также, что кобальт-оцен легко реагирует с галоидсодержащими соединениями (бензил-, алкил-, пропаргилгалогенидами и CCl_4) по реакции [20, 21]:



Предположение о том, что скорость полимеризации и число активных центров увеличиваются вследствие накопления $C_2H_5AlCl_2$ подтверждается тем, что старение системы $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ в хлористом этиле в отсутствие мономеров, в процессе которого происходит накопление $C_2H_5AlCl_2$, приводит к повышению активности системы и сокращению длительности стационарного действия ее при полимеризации этилена (в присутствии бутилена) (рис. 3). Аналогичные эффекты наблюдаются при полимеризации этилена на системе $(C_2H_5)_2TiCl_2 - AlCl_3 - (C_2H_5)_2AlCl$ в хлористом этиле (рис. 4, а) по мере увеличения количества добавленного треххлористого алюминия, который, взаимодействуя с $(C_2H_5)_2AlCl$, быстро превращается в $C_2H_5AlCl_2$. Однако при длительном старении системы, а также при добавлении большого количества треххлористого алюминия ($AlCl_3 / (C_2H_5)_2AlCl \geq 1$) активность системы заметно понижается. При этом, как и при добавлении α -олефинов, длительность стационарного действия системы уменьшается. Появление

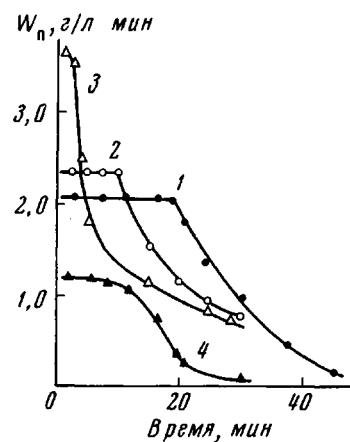


Рис. 3. Влияние «старения» системы $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ на кинетику полимеризации этилена в хлористом этиле при 20° в присутствии бутилена

$[Ti] = 0,3$ ммоль/л; $Al/Ti = 20,0$; $p_{эт} = 0,3$ ат, содержание бутилена в смеси мономеров — 0,7 об.%. Длительность старения, мин.: 1 — 0; 2 — 30; 3 — 60; 4 — 120

избыточного количества $C_2H_5AlCl_2$ или $AlCl_3$ способствует уменьшению скорости алкилирования Ti^{4+} , вследствие чего концентрация соединений, содержащих $Ti^{4+}-R$ -связи и способных образовывать центры роста, понижается, а одновременно с этим понижается и скорость полимеризации. Повышение скорости полимеризации при накоплении некоторого количества $C_2H_5AlCl_2$ обусловлено повышением стационарной концентрации центров роста, а возможно, и их активности. Высказанное предположение о механизме активирующего действия олефинов подтверждается также повышением активности системы в процессе гомополимеризации этилена [5, 7] и результатами, полученными при изучении полимеризации этилена на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl - C_2H_5AlCl_2$ (рис. 4).

Понижение молекулярного веса образующихся полимеров при повышении концентрации α -бутилена в зоне реакции вызвано не только уча-

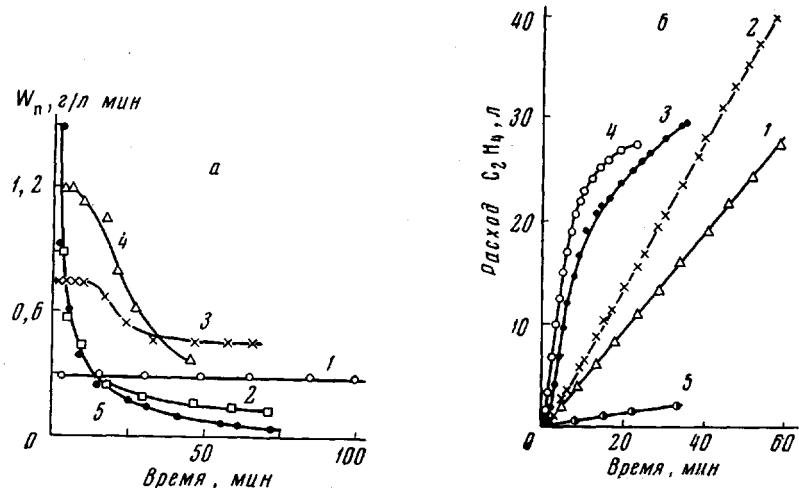


Рис. 4. Кинетика полимеризации этилена в хлористом этиле при 20° на системах $(C_5H_5)_2TiCl_2 - AlCl_3 - (C_2H_5)_2AlCl$ (а) и $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl - (C_2H_5)AlCl_2$ (б). $[Ti] = 0,3$ ммоль/л; $p_{C_2H_4} = 0,3$ ат (а) и 1,0 ат (б); $Al/Ti = 10$ (а); $(C_2H_5)_2AlCl/Ti = 10$ (б). Объем $C_2H_5Cl = 0,6$ л (б); а — мольное отношение $AlCl_3/Ti$: 1 — 0, 2 — 2,11; 3 — 2,75; 4 — 7,4; 5 — 13,0; б — мольное отношение $C_2H_5AlCl_2/Ti$: 1 — 0; 2 — 0,9; 3 — 3,5; 4 — 1,8; 56 — система $(C_5H_5)_2TiCl_2 - C_2H_5AlCl_2$ (без диэтилалюминийхлорида)

стием его в реакциях ограничения, но и увеличением скорости обрыва с участием соединений алюминия. Последнее подтверждается влиянием добавок $AlCl_3$ на молекулярный вес полиэтилена, полученного на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ (1:10) в хлористом этиле при 20° . ($[Ti] = 0,3$ ммоль/л; $p_{C_2H_4} = 0,3$ атм):

Мольное отношение $AlCl_3/Ti$	0	2,11	5,5	7,4	13,0
$[\eta]$, дл/г	1,4	1,21	0,84	0,64	0,275

Активирующее действие изобутилена и гептена-2 при полимеризации этилена в хлористом этиле и сокращение длительности стационарного действия системы может быть обусловлено примесями α -олефинов, содержащихся в исходных ненасыщенных соединениях или образующихся в системе путем изомеризации их под воздействием компонентов катализатора [22]. Однако Оливье [10] методом ЭПР показал, что *цикло*- и *транс*-2-октены, не полимеризующиеся на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$, значительно увеличивают скорость восстановления Ti^{4+} до Ti^{3+} . Ароматические соединения (бензол, толуол, нафталин), как и α -олефины, вызывают сокращение длительности стационарного действия системы. Указанные эффекты, видимо, также обусловлены увеличением скорости окислительно-восстановительных процессов в системе, в результате которых происходит накопление этилалюминийдихлорида.

Стирол в присутствии этилена гомополимеризуется с высокой скоростью после введения его в систему, однако полимеризация этилена при этом сразу же прекращается.

Коссе [23] теоретически показал, что координация ненасыщенных соединений на атоме переходного металла приводит к дестабилизации связи Ti—C. Позже это было подтверждено экспериментально [17]. Таким образом, учитывая изложенное, можно сделать вывод, что ненасыщенные соединения независимо от природы и механизма их действия в среде галоидалкилов приводят к увеличению скорости регенерации активных центров в системе $(C_5H_5)_2TiCl_2$ — $(C_2H_5)_2AlCl$ — C_2H_5Cl с одновременным накоплением этилалюминийдихлорида, который вызывает активацию системы.

Различие в активирующем действии α - и β -олефинов заключается, видимо, в механизме восстановительных процессов, протекающих в системе под их воздействием.

Экспериментальная часть

Методика экспериментов, а также свойства применяемых растворителей, этилена и компонентов катализатора описаны в [4—7]. Бутилен получен каталитической дегидратацией бутилового спирта при 300° над окисью алюминия, отправленной KOH. По данным хроматографического анализа он содержал от 0,2 до 0,3% *цис*- и *транс*-бутенов-2. Пиролизный прошлиен после дополнительной очистки содержал не более 0,1 об. % примесей. Изобутилен содержал около 0,5% других бутенов. Стирол, высушенный молекулярными ситами, перед употреблением освобождали от ингибитора двукратной вакуумной перегонкой. Бензол и толуол чистили обычным способом и перегоняли над натриевой проволокой. Нафталин марки «спиритуационный» использовали без дополнительной очистки.

Выходы

1. При полимеризации этилена на растворимой каталитической системе $(C_5H_5)_2TiCl_2$ — $(C_2H_5)_2AlCl$ в хлористом этиле в присутствии ненасыщенных соединений наблюдается повышение эффективной концентрации активных центров, стационарной скорости полимеризации, а также сокращение длительности стационарного действия системы и понижение молекулярного веса образующихся полимеров.

2. Указанные эффекты вызваны, по-видимому, быстрым накоплением этилалюминийдихлорида в процессе окислительно-восстановительных реакций, которые резко ускоряются под действием β -олефинов и других ненасыщенных соединений.

Филиал Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. C. E. Bawn, R. Symcox, J. Polymer Sci., **34**, 139, 1959.
2. C. Kavapinka, J. Smith, W. Carrick, J. Polymer Sci., **50**, 143, 1961.
3. G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, F. Fiumaghi, J. Polymer Sci., **51**, 411, 1961.
4. Э. А. Фушман, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, **164**, 1085, 1965; Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 2075.
5. Г. П. Белов, Н. Б. Богомолова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Кинетика и катализ, **8**, 285, 1967.
6. 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.
7. Г. П. Белов, А. П. Лисицкая, Н. М. Чирков, В. И. Цветкова, Высокомолек. соед., **A9**, 1269, 1967.
8. А. Е. Шилов, А. К. Шилова, Б. Н. Бобков, Высокомолек. соед., **4**, 1688, 1962.
9. Ф. С. Дьячковский, А. К. Шилова, А. Е. Шилов, Высокомолек. соед., **8**, 308, 1966.
10. G. Hepnici-Olive, S. Olive, J. Organomet. Chem., **16**, 339, 1969.

11. Ф. С. Дьячковский, А. К. Шилова, А. Е. Шилов, J. Polymer Sci., C16, 2333, 1967.
 12. P. S. Francis, R. C. Cooke, J. H. Elliot, J. Polymer Sci., 31, 453, 1958.
 13. Э. А. Фушман, Диссертация, 1967.
 14. G. H. Nam, Copolymerization, New York—London—Sidney, 1966.
 15. И. И. Крицкая, Успехи химии, 35, 393, 1966.
 16. Ф. С. Дьячковский, Н. Е. Хрущ, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 9, 1008, 1968.
 17. G. Henrict-Olive, S. Olive, Angew. Chem., 79, 764, 1967.
 18. W. P. Long, D. S. Breslow, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1953, 1960.
 19. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Докл. АН СССР, 159, 383, 1964; Ж. общ. химии, 34, 2667, 1961.
 20. G. E. Herberish, E. Bauer, J. Organomet. Chem., 16, 301, 1969.
 21. M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1959, 3753.
 22. Akihiko Shimizu, Takaxuki Otsu, Minoru Imoto, J. Polymer Sci., A3, 1031, 1965.
 23. P. Cossee, J. Catalysis, 3, 80, 1964.
-

ACTIVATION OF CATALYTIC SYSTEM $(C_5H_5)_2TiCl_2$ —
— $(C_2H_5)_2AlCl$ WITH UNSATURATED HYDROCARBONS
FOR POLYMERIZATION OF ETHYLENE

*P. E. Matkovskii, G. P. Belov, A. P. Lisitskaya, L. N. Russyan,
X.-M. A. Brikenstein, M. P. Gerasina, N. M. Chirkov*

Summary

At ethylene polymerization with soluble catalytic system $(C_5H_5)_2TiCl_2$ — $(C_2H_5)_2AlCl$ in ethyl chloride stationary rates are increased, time of stationary period is decreased and polymer intrinsic viscosity is decreased in presence of unsaturated compounds. The effects are not observed at ethylene polymerization in toluene in presence of α -butene and are due to fast accumulation of $AlC_2H_5Cl_2$ in course of redox-reactions in systems $(C_5H_5)_2TiCl_2$ — $Al(C_2H_5)_2Cl$ — C_2H_5Cl which is accelerated in presence of α -olefines. The mechanism is corroborated with the data on «aging» of the catalytic systems in absence of the monomers. At polymerization on the «aged» catalysts and in presence of $AlCl_3$, when rising of $AlC_2H_5Cl_2$ is highly probable, all the mentioned effects are observed.
