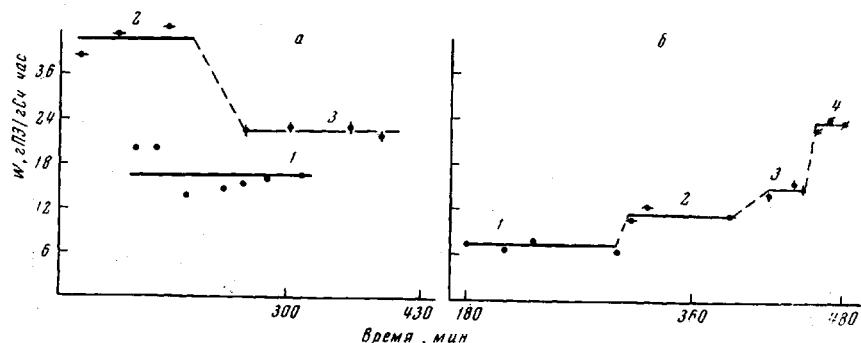


**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ
*трист- π -АЛЛИЛХРОМА***

**Э. А. Демин, Ю. И. Ермаков, А. М. Лазуткин,
В. А. Захаров**

В последние годы большое внимание уделяется π -аллильным комплексам переходных металлов как объектам, вызывающим стереоспецифическую полимеризацию диенов [1]. Сообщения об использовании π -аллильных комплексов в качестве катализаторов полимеризации олефинов отсутствуют, за исключением упоминания о том, что в присутствии *трист- π -аллилхрома* (CrA_3) происходит полимеризация этилена [2]. Между тем, CrA_3 является сравнительно хорошо изученным соединением и хорошо растворяется в органических растворителях. Можно ожидать, что исследование такой гомогенной однокомпонентной каталитической системы, какой является CrA_3 , позволит ответить на многие нерешенные вопросы механизма



Зависимость скорости полимеризации этилена (w) от продолжительности (a) и температуры (b):

a: 1 — 17,1 мг CrA_3 , 30°, 11,7 $\text{kG}/\text{см}^2$; 2 — 28,8 мг, 32°, 20 $\text{kG}/\text{см}^2$; 3 — 28,8 мг CrA_3 , 32°, 10 $\text{kG}/\text{см}^2$; *b:* 1 — 30°, 15 $\text{kG}/\text{см}^2$; 2 — 50°, 16,6 $\text{kG}/\text{см}^2$; 3 — 70°, 17,7 $\text{kG}/\text{см}^2$; 4 — 90°, 17,6 $\text{kG}/\text{см}^2$

каталитической полимеризации олефинов. В настоящем сообщении приводятся некоторые данные, характеризующие кинетику полимеризации этилена в присутствии CrA_3 .

CrA_3 получали взаимодействием безводного CrCl_3 с аллилмагнийхлоридом в эфире при температуре не выше -48° . Для выделения CrA_3 из реакционной среды использовали два различных метода: а) экстракцию пентаном с последующей двукратной перекристаллизацией CrA_3 ; б) возгонку CrA_3 . В растворах CrA_3 , выделенных этими способами, соединения магния не обнаружены. Синтез, перекристаллизацию и возгонку CrA_3 проводили в условиях, исключающих попадание воздуха в системе ($1 \cdot 10^{-3}$ м.м.) в цельнопаянной аппаратуре.

В работе использовали этилен, полученный из нефтяного сырья, с содержанием основного компонента 99,6%, кислорода — не более 0,0001% и точкой росы 70° . В качестве растворителя комплекса использовали бензин марки «галоша» с содержанием воды не более 0,001% и серы не более 0,0001%. Полимеризацию проводили в автоклаве из нержавеющей стали объемом 180 мл. Перед проведением полимеризации автоклав вакуумировали 2 часа ($1 \cdot 10^{-2}$ м.м.) при температуре 250° . Раствор комплекса вводили после охлаждения автоклава до 30° . Скорость полимеризации этилена определяли по падению давления этилена в промежуточной калиброванной емкости.

На рисунке приведена зависимость скорости полимеризации от продолжительности, полученная при проведении реакции в присутствии CrA_3 , выделенного возгонкой. Как видно из представленных данных, полимеризация этилена протекала практически с постоянной скоростью в течение 6 час. (рисунок, *a*, кривая 1).

Была исследована температурная зависимость скорости полимеризации. В течение одного опыта было проведено ступенчатое последовательное повышение температуры (рисунок, б). В этом случае в качестве катализатора использовали образец CrA_3 , выделенный экстракцией пентаном. Для расчета энергии активации по данным рисунка, б необходимо знать порядок реакции по концентрации этилена, так как в ходе этого эксперимента концентрация этилена в растворе не сохранялась постоянной. С целью выяснения зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера в условиях одного опыта изменяли давление этилена от 20 до 10 kГ/см^2 (рисунок, а, кривые 2 и 3); полимеризацию проводили в присутствии CrA_3 , выделенного возгонкой. Порядок по мономеру оказался близким к единице. На основании полученных результатов была рассчитана суммарная энергия активации процесса полимеризации этилена, оказавшаяся равной $\sim 4,7 \text{ ккал/моль}$. Эта величина практически совпадает с энергией активации ($4,2 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$) реакции роста при полимеризации этилена на окиснохромовом катализаторе [3].

Полученные в данной работе предварительные результаты позволяют сделать вывод о близости кинетических характеристик реакции полимеризации этилена в присутствии CrA_3 и реакции роста при полимеризации этилена на окиснохромовом катализаторе. В сравнимых условиях (при 35 kГ/см^2 и 75°) скорость полимеризации на активных окиснохромовых катализаторах достигает $1 \cdot 10^5 \text{ г полиэтилена на 1 г хрома}$, тогда как в опытах с CrA_3 максимальная скорость на 1 г хрома не превышала 100 г C_2H_4 в час. Следует отметить, что скорость полимеризации, отнесенная к 1 г хрома, в присутствии CrA_3 значительно ниже, чем на окиснохромовом катализаторе. Причиной такого большого различия может быть либо низкая концентрация центров роста при полимеризации в присутствии CrA_3 (работает только очень небольшая часть введенного соединения хрома), либо низкая реакционная способность центров роста при гомогенной полимеризации этилена в присутствии CrA_3 .

Выводы

Показано, что полимеризация этилена в присутствии *трист- π -аллилхрома* при 30° и давлении до 20 kГ/см^2 протекает с постоянной скоростью в течение продолжительного времени. Энергия активации, определенная при изменении температуры в ходе одного опыта, составляет $4,7 \text{ ккал/моль}$. Порядок по мономеру близок к единице.

Институт катализа
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
8 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тилякова, О. К. Шаров. Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов, изд-во «Наука», 1968.
2. G. Wilke, B. Bogdanović, P. Handt, P. Heimbach, W. Keim, M. Krüger, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmermann, Angew. Chemie, 78, 157, 1966.
3. В. А. Захаров, Ю. И. Ермаков, Е. Г. Кушнарева, Высокомолек. соед., Б12, 64, 1970.