

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIII

№ 9

1971

УДК 66.095.264+678.742

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА СИСТЕМАМИ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОНДОНОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ *

А. Д. Помогайло, П. Е. Матковский, Г. А. Бейхольд

Для управления полимеризационным процессом, а также для регулирования свойств получаемых полимеров и сополимеров в бинарные катализитические системы циглеровского типа вводят третий компонент — соединение полярного, чаще всего нуклеофильного, типа. Однако работы в этом направлении носят эпизодический характер, отсутствие общих принципов подбора третьего компонента заставляет осуществлять модифицирование таких катализаторов эмпирически, а отдельные успехи в нахождении оптимальных комбинаций носят более или менее случайный характер. Такое положение в значительной мере объясняется сложностью процессов, протекающих в трехкомпонентных системах, тем более, что даже в области бинарных систем нет еще окончательно установленных представлений. С определенностью можно лишь утверждать, что существенную роль в превращениях таких систем должно играть донорноакцепторное взаимодействие между компонентами катализатора, активными центрами и продуктами их дезактивации.

Выявление закономерностей, лежащих в основе модифицирующего влияния добавок, представляет интерес для выяснения некоторых деталей механизма анионно-координационной полимеризации.

С этой целью мы синтезировали комплексные соединения $TiCl_4$, VCl_4 и $VOCl_3$ (MX_n) с азотсодержащими лигандами нуклеофильного типа (D): аммиаком, триэтиламином, пиридином, винилпиридином, α , α' -дипиридилем ($C_{10}H_8N_2$), бензонитрилом и исследовали их катализитическую активность (в сочетании с алюминийалкилами) в полимеризации этилена.

Объекты и методы исследования

Комплексные соединения компонентов катализатора получали смешением расчетных количеств реагирующих веществ в инертной атмосфере в среде очищенного n -гептана (комpleксы $TiCl_4$ и $VOCl_3$) и четыреххлористого углерода (комплексы VCl_4). Координационные соединения с аммиаком получали, пропуская осущеный NH_3 через разбавленные растворы этих соединений. Выпадающие осадки отделяли от маточного раствора на стеклянном фильтре, затем многократно промывали растворителем и сушили в вакууме. Некоторые характеристики полученных комплексов приведены в табл. 1.

Четыреххлористый ванадий и трихлорокись ванадия получали хлорированием ванадия и V_2O_5 и очищали путем многократной перегонки. Промышенный четыреххлористый титан очищали перегонкой над медными стружками. Пиридин, ширеридин и триэтиламин сушили едким натром и многократно перегоняли в атмосфере инертного газа (n_D^{20} 1,5062; 1,3995; 1,4526; т. кип. 115—115,5; 89,0; 106,0° соответственно). Бенzonитрил дважды перегоняли над хлористым кальцием (n_D^{20} 1,5275; т. кип. 190—194°), 2-винилпиридин ($C_5H_4NCH = CH_2$) многократно перегоняли над гидратом окиси калия (n_D^{20} 1,5488, т. кип. 55°/16 мм), α, α' -диширидин марки х.ч. использовали без дополнительной очистки (т. пл. 69°).

* Доложено на XVII конференции по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1969 г.

Растворители очищали обычными методами [1].

Дизобутилалюминийхлорид и триизобутилалюминий подвергали вакуумной перегонке (т. кип. 40,5—42,5° и 46—48°/1 мм соответственно).

Очистку этилена и полимеризацию проводили по описанному Фирсовым и др. методу [2], за исключением видоизмененного устройства, позволяющего вводить каждый из трех компонентов катализатора в любой последовательности.

Результаты и их обсуждение

Типичная кинетическая картина полимеризации этилена катализитическими системами на основе тетрахлорида ванадия при различных вариантах введения модифицирующего агента пиридина показана на рис. 1. Введение пиридина на стадии сформированного катализитического комплекса, образованного при взаимодействии VCl_4 и $(изо-C_4H_9)_2AlCl$, практически

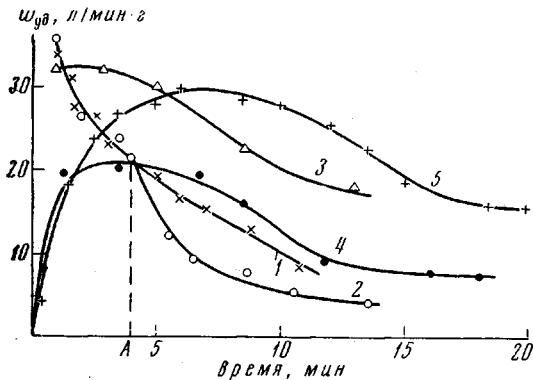


Рис. 1. Влияние способа введения модифицирующего агента (пиридина) на удельную скорость полимеризации этилена под системой VCl_4 (1 моль/л) — $(изо-C_4H_9)_2AlCl$ (14 моль/л) (20°, $c_{C_2H_4} = 0,026$ моль/л; бензол 100 мл; $c_{C_6H_5N} = 2$ моль/л)

Порядок введения компонентов: 1 — недомодифицированная система; 2 — $[VCl_4 \cdot (изо-C_4H_9)_2AlCl]$; C_6H_5N ; А — введение пиридина, 3 — $[VCl_4 \cdot (изо-C_4H_9)_2AlCl, C_6H_5N]$; VCl_4 ; 4 — $[VCl_4, C_6H_5N, (изо-C_4H_9)_2AlCl]$; 5 — $VCl_4 \cdot 2C_6H_5N — (изо-C_4H_9)_2AlCl$

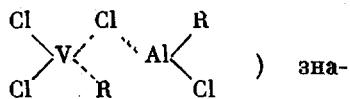
не изменяет характера кинетической кривой по сравнению с бинарной системой (рис. 1, кривые 1 и 2). В то же время предварительное взаимодействие пиридина с одним из компонентов катализатора — с алюминий-алкилом (рис. 1, криая 3) или с VCl_4 (рис. 1, кривые 4, 5) существенно изменяет полимеризационный процесс: на кривых появляется участок возрастания скорости полимеризации (формирование активных центров). Особенно наглядно этот эффект проявляется в случае применения предварительно полученного комплекса $VCl_4 \cdot 2C_6H_5N$.

На наш взгляд, приведенные закономерности связаны с тем, что в случае сформированного активного центра C_6H_5N не способен вытеснить алюминий-алкил из координационной сферы ванадия. Вероятно, акцепторная

Таблица I
Некоторые характеристики комплексов $MX_n \cdot mD$

Комплекс	Т. пл., °С	Удельный вес, г/см ³	Элементарный состав, %					
			найдено			вычислено		
			Cl	N	M	Cl	N	M
$VCl_4 \cdot 2C_6H_5N$	85—86	1,678	40,14	7,49	14,12	40,45	7,98	14,53
$VCl_4 \cdot 4C_6H_5N$	112—115	1,460	—	10,66	—	—	11,00	—
$2VOCl_3 \cdot 3C_6H_5N$	95	1,403	36,28	7,26	—	36,47	7,19	—
$TiCl_4 \cdot 2C_6H_5N$	201	—	40,80	8,04	13,80	40,05	7,83	13,29
$TiCl_4 \cdot C_6H_5N$	—	—	52,16	4,92	17,05	52,78	5,20	17,84
$VCl_4 \cdot 6NH_3$	—	—	49,69	29,61	18,30	51,63	30,54	18,54
$TiCl_4 \cdot 4NH_3$	—	—	55,00	20,05	18,80	55,04	21,70	18,60
$VCl_4 \cdot 2C_6H_4NCH=CH_2$	56—57	1,552	34,81	6,60	13,09	35,23	6,97	12,66
$VCl_4 \cdot 2C_6H_5CN$	146—148	1,558	48,11	9,06	17,60	47,49	9,36	17,06
$VCl_4 \cdot C_{10}H_8N_2$	—	—	—	7,60	—	—	8,02	—
$TiCl_4 \cdot 2N(C_2H_5)_3$	—	—	—	6,59	—	—	7,14	—

способность активных центров (по типу



чительно ниже, чем у исходных компонентов катализатора. Во всяком случае ясно, что область активной в полимеризации ванадий-углеродной связи не обладает высокой чувствительностью к атаке нуклеофильного агента. Об этом свидетельствует и тот факт, что полимеризация этилена протекает даже в присутствии значительного количества пиридина, вводимого непосредственно в сформированную катализитическую систему (на-

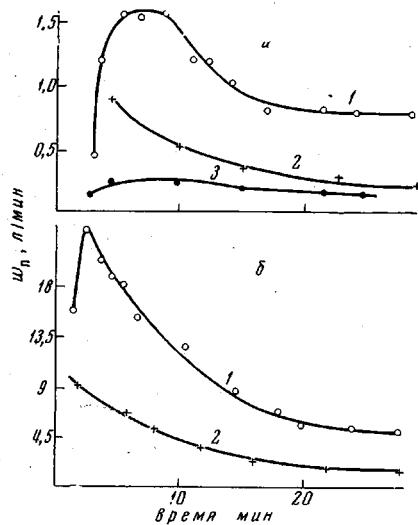


Рис. 2

Рис. 2. Воздействие природы компонентов в $\text{MX}_n \cdot mD$ на скорость полимеризации этилена w_n системами на основе комплексов TiCl_4 (а) и VCl_4 (б) (40° , $c_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,03$ моль/л, дихлорэтан 100 мл; $c_{\text{MX}_n \cdot mD} = 1$ ммоль/л; $\text{Al}/M = 14$)

Комплексы: а — $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 20° (1), $\text{TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ (2), $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (3); б — $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 20° (1), $\text{VCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ (2)

Рис. 3. Сопоставление кинетики полимеризации этилена бинарными системами (а) и пиридиновыми комплексами MX_n (б) в смеси с $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ (40° , $c_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,03$ моль/л; бензол 100 мл; $c_{\text{MX}_n \cdot m\text{C}_5\text{H}_5\text{N}} = 1$ ммоль/л; $\text{Al}/M = 14$):

а — VCl_4 , 20° (1), TiCl_4 (2), VOCl_3 (3); б — $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 20° (1), $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (2), $2\text{VOCl}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (3)

пример для $\text{VOCl}_3 \cdot (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ даже при $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}/\text{VOCl}_3 = 3,0$, $\text{Al}/\text{V} = 3,5$ [3]). Определенная стабилизация катализитической активности рассматриваемых систем во времени может быть связана как с некоторым подавлением реакций катализатора, протекающих параллельно с полимеризационным процессом, так и с повышением устойчивости металлоорганических соединений ванадия в присутствии пиридина, как это раньше наблюдалось в случае металлоорганических соединений других переходных металлов (в том числе титана) [4—8].

Однако непосредственное введение модифицирующего агента в полимеризационный объем затрудняет выяснение его лимитирующей роли в реакции полимеризации. Дело в том, что соединения нуклеофильного типа благодаря наличию неподеленной пары электронов способны к координированию с каждым компонентом катализатора (с алюминийалкилом за счет заполнения $3p$ -уровня атома алюминия, с MX_n за счет вакантных d -электронных орбит атома переходного металла). Поэтому дополимеризационное модифицирование MX_n (выделение относительно устойчивых комплексов $\text{MX}_n \cdot mD$ и их использование в качестве компонентов ката-

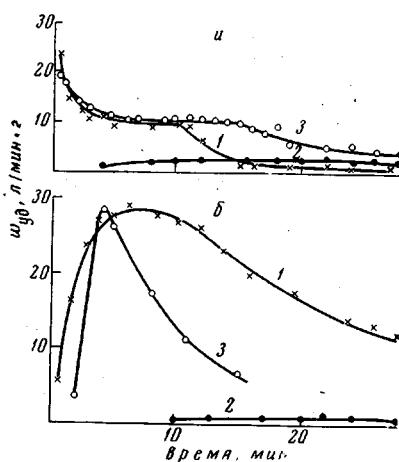


Рис. 3

лизатора) может в некоторой степени упростить исходную кинетическую схему процесса.

Из сопоставления каталитической активности комплексов MX_n с азотсодержащими лигандами следует, что наименьшей активностью обладают аддукты с алифатическими аминами, наибольшей — с ароматическими; аммиакаты занимают промежуточное положение (рис. 2).

Это связано с различной прочностью координационных соединений подобного типа: алифатические амины образуют с MX_n очень прочные аддукты (так как их основные свойства обусловлены наличием неподелен-

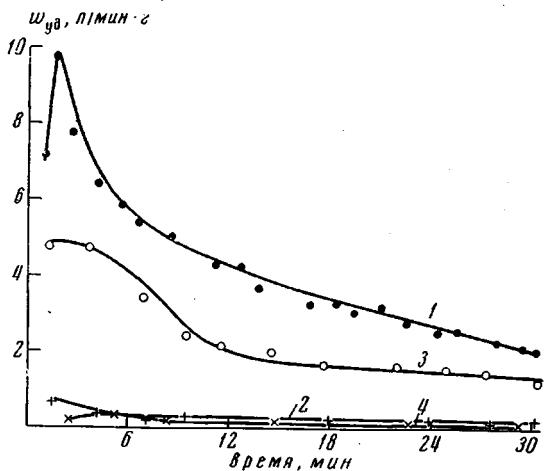


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации этилена системами $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{D}$ — $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ от природы лиганда в комплексе (40° , $c_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,04$ моль/л; n -гептан 100 мл; $c_{\text{VCl}_4 \cdot 2\text{D}} = 1$ моль/л; $\text{Al}/\text{V} = 14$)

Лиганд в комплексе: 1 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$; 2 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}=\text{CH}_2$; 3 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$; 4 — $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$

ной электронной пары азота на тетраэдрической орбите). В ароматических аминах основные свойства выражены более слабо, что является результатом нахождения неподеленной пары электронов на плоско-тригональной орбите, имеющей больший S-характер по сравнению с тетраэдрической, с одной стороны, и сопряжением свободной пары электронов с системой π -электронов ароматического кольца, с другой стороны.

Нами проведена работа по выяснению основных факторов, влияющих на активность систем типа $\text{MX}_n \cdot m\text{D} - \text{AlR}_x\text{Cl}_{3-x}$. Дальнейшему изучению подвергнуты комплексы $\text{MX}_n \cdot m\text{D}$, где D — азотсодержащий лиганд ароматического характера. Каталитические свойства подобных комплексов зависят от многих факторов. Кроме уже рассмотренных закономерностей (принадлежность лигандов к различным классам), на каталитическую активность таких координационных соединений влияет природа переходного металла, пространственная доступность и электронное строение донорного N-атома, а также обычные факторы (природа и концентрация алюминий-алкила, растворитель, температура).

Из сопоставления кинетики полимеризации этилена бинарными системами $\text{MX}_n - (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ (рис. 3, а) и пиридиновыми комплексами MX_n (рис. 3, б) следует, что эффект модифицирования сводится не только к изменению максимальных скоростей полимеризации, но и самого характера кинетических закономерностей (особенно для систем на основе $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и $2\text{VOCl}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). Катализаторы этого типа обеспечивают более высокий интегральный выход полимера. К существенным преимуществам таких систем следует отнести также возможность предотвращения эволюционных явлений в катализаторах, приводящих к превращению бинарных систем $\text{MX}_n - \text{AlR}_x\text{Cl}$ в катализаторы алкилирования ароматических растворителей. Например, при полимеризации этилена системой $\text{VCl}_4 - (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ в бензоле катализатор уже на двенадцатой минуте (условия полимеризации рис. 3) превращается в малоактивный катализатор алкилирования бензола. В то же время система $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} - (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ проявляет активность даже в течение 1 часа, катали-

зируя полимеризацию этилена. Обращает на себя внимание относительно низкая активность системы $TiCl_4 \cdot 2C_5H_5N - (iso-C_4H_9)_2AlCl$.

Акцепторная способность $TiCl_4$ выше, чем VCl_4 или $VOCl_3$, в связи с этим комплекс $TiCl_4 \cdot 2C_5H_5N$ более прочен и, по-видимому, алкилируется труднее. На устойчивость подобных комплексов значительное влияние оказывает электронодонорная способность лигандов. Наблюдается определенная корреляция между основностью лигандов и катализитической активностью комплексов на их основе (рис. 4). В частности, практически не

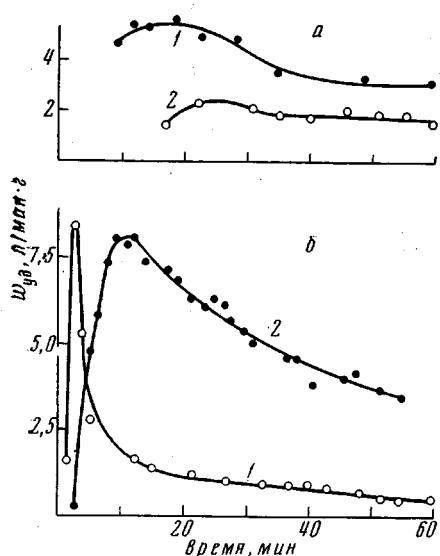


Рис. 5

Рис. 5. Кинетика полимеризации этилена системами $TiCl_4 \cdot nC_5H_5N - (iso-C_4H_9)_2AlCl$ (а) и $VCl_4 \cdot mC_5H_5N - (iso-C_4H_9)_2AlCl$ (б) в зависимости от количества молекул комплексно-связанного лиганда:

а — $TiCl_4 \cdot C_5H_5N$ (1) и $TiCl_4 \cdot 2C_5H_5N$ (2) (40° , бензол, $c_{C_5H_5N} = 0,04$ моль/л, $c_{TiCl_4 \cdot nC_5H_5N} = 1$ ммоль/л, $Al/Ti = 14$); б — $VCl_4 \cdot 2C_5H_5N$ (1) и $VCl_4 \cdot 4C_5H_5N$ (2) (20° , n -гептан, $c_{C_5H_5N} = 0,026$ моль/л, $c_{VCl_4 \cdot mC_5H_5N} = 1$ ммоль/л, $Al/V = 14$)

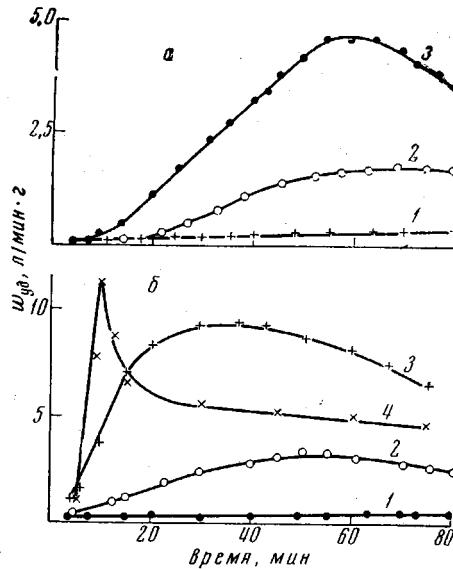


Рис. 6

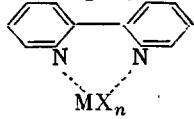
Рис. 6. Влияние мольного отношения Al/V на скорость полимеризации этилена системой $2VOCl_3 \cdot 3C_5H_5N - (iso-C_4H_9)_2AlCl$ (n -гептан 100 мл, 0° , $c_{C_5H_5N} = 0,04$ моль/л, $c_{2VOCl_3 \cdot 3C_5H_5N} = 2$ ммоль/л) (а) и $VCl_4 \cdot 2C_5H_5N - (iso-C_4H_9)_2AlCl$ (20° , $c_{C_5H_5N} = 0,026$ моль/л, $c_{VCl_4 \cdot 2C_5H_5N} = 1$ ммоль/л) (б)

Al/V : а — 2 (1), 7 (2), 18 (3); б — 0,5 (1), 1 (2), 2 (3), 4 (4)

обладает полимеризационной способностью аддукт тетрахлорида ванадия с пищеридином, сильные основные свойства которого общеизвестны ($k_{osc} = 1,6 \cdot 10^{-3}$).

Впервые на корреляцию между константой основности донора в комплексе и энергией активации полимеризации обратили внимание Пирогов и Чирков, изучая полимеризацию пропилена модифицированными системами на основе $TiCl_4$, [9]. Однако такое соответствие соблюдается не всегда. Например, бензонитрил, льюисовская основность которого значительно ниже, чем у пиридина, образует с VCl_4 менее активный в полимеризации комплекс $VCl_4 \cdot 2C_6H_5CN$. Вероятно, это связано со специфическими свойствами $C \equiv N$ -связи и упрочнением (в отношении алкилирования) структуры бензонитрильного комплекса по типу $C_6H_5 - C \equiv N^+ - M - Cl^-$ (подтверждением этому может служить аномально высокий сдвиг $\Delta\nu_{Ti-C_1}$ в бензонитрильном комплексе по сравнению с пиридиновым 65 и 40 cm^{-1}). Кроме того, низкой активностью обладают координацион-

ные соединения, образованные лигандами, имеющими несколько центров координирования (в частности винилпиридин, который способен образовывать комплексные соединения с MX_n как за счет π -электронов экзоциклической двойной связи, так и за счет неподеленной пары электронов N-атома). Бидентатный лиганд α, α' -дипиридил образует также очень устойчивые комплексы по типу хелатов



, катализитиче-

ская активность которых в полимеризации незначительна.

Накопление лигандов в координационной сфере MX_n также приводит к изменению каталитических свойств комплексов. Если в случае $TiCl_4 \cdot mD$ с увеличением числа молекул координационно связанного пиридина скорость полимеризации этилена такими комплексами уменьшается (рис. 5, а), то в случае VCl_4 имеет место более сложная зависимость (рис. 5, б): каталитическая система $VCl_4 \cdot 4C_5H_5N$ — (*изо*- $C_4H_9)_2AlCl$, хотя и обладает ярко выраженным индукционным периодом, значительно более стабильна во времени, чем $VCl_4 \cdot 2C_5H_5N$ — (*изо*- $C_4H_9)_2AlCl$.

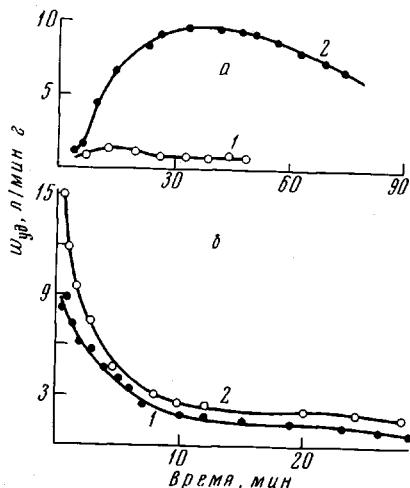


Рис. 7

Рис. 7. Изменение скорости полимеризации этилена в зависимости от природы алюминийалкила для систем на основе:

а — $VCl_4 \cdot 2C_5H_5N$ (20°, $c C_2H_4 = 0,026$ моль/л, *н*-гептан 100 мл; $c VCl_4 \cdot 2C_5H_5N = 1$ ммоль/л, $Al/V = 2$), **б** — $VCl_4 \cdot 2C_6H_5CN$ (40°, $c C_2H_4 = 0,04$ моль/л, бензол 100 мл, $c VCl_4 \cdot 2C_6H_5CN = 1$ ммоль/л; $Al/V = 14$), алюминийалкилы: 1 — $Al(iso-C_4H_9)_3$, 2 — (*изо*- $C_4H_9)_2AlCl$

Рис. 8. Влияние природы растворителя на скорость полимеризации этилена системой $VCl_4 \cdot 2C_5H_5N$ — (*изо*- $C_4H_9)_2AlCl$ (20°, $c C_2H_4 = 0,026$ моль/л; $c VCl_4 \cdot 2C_5H_5N = 1$ ммоль/л, $Al/V = 14$)

Растворитель (100 мл): 1 — *н*-гептан, 2 — четыреххлористый углерод, 3 — 1,2-дихлорэтан, 4 — толуол, 5 — бензол

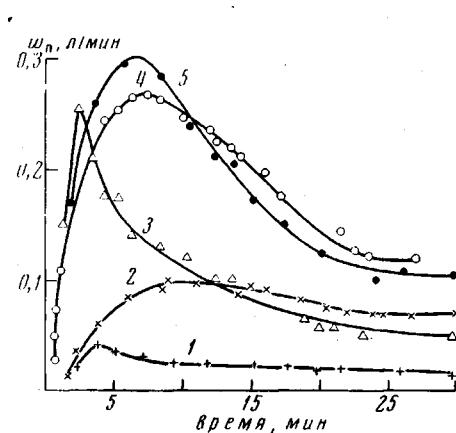


Рис. 8

Изучено влияние на кинетику полимеризации концентрации и природы алюминийорганических соединений. Как видно из рис. 6, с увеличением концентрации дизобутилалюминийхлорида происходит увеличение удельной скорости полимеризации, причем при сравнительно небольших соотношениях Al/M удается в некоторой степени стабилизировать крайне нестационарные каталитические системы на основе $VOCl_3$ или VCl_4 (рис. 6). К еще большим изменениям приводят замена дизобутилалюминийхлорида на триизобутилалюминий. Несмотря на заведомо более сильную алкилирующую способность последнего, скорость полимеризации на порядок ниже, чем в случае (*изо*- $C_4H_9)_2AlCl$ (для систем на основе $VCl_4 \cdot 2C_5H_5N$, рис. 7, а). В то же время для комплексов, диссоциирующих в растворе на составные компоненты, это различие выражено в

меньшей степени, например для $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (рис. 7, б). Ранее [10] нами высказано предположение, что эти эффекты связаны с различной акцепторной способностью рассматриваемых алюминийалкилов в отношении перекоординирования лиганда от MX_n к алюминийалкилу и, таким образом, в той или иной мере с процессами высвобождения MX_n из его комплексов [10]. Одновременно с нашим предположением Бустапи, Бернауэр, и Жакот-Гюллармод [11] получили экспериментальное подтверждение реакции $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 4\text{RMgX} \rightarrow \text{R}_2\text{Ti} + 3\text{MgXCl} + \text{MgXCl} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Полученные тетратитаноорганические соединения лишены лиганда, который находится почти количественно в осадке в виде комплекса с галогенидом магния. Такое перекоординирование лиганда связано с ослаблением прочности координационной связи $\text{D} \rightarrow \text{Ti}$ при увеличении степени замещения хлора органическим радикалом (как и в случае органических соединений олова [12]).

В результате конкуренции между акцепторной способностью $\text{D} \rightarrow \text{Ti}$ и $\text{D} \rightarrow \text{Mg}$ происходит миграция D к магнию по мере ослабления координационной связи $\text{D} \rightarrow \text{Ti}$ (это достигается уже на уровне R_2TiCl_2). Вероятно, для алюминийорганических соединений такие процессы еще более характерны как за счет более высокой акцепторной способности галогенидов алюминия по сравнению с галогенидами магния, так и в связи с возможностью образования более галоидированных алюминийалкилов в результате реакции дисмутации $2\text{R}_2\text{AlCl} + \text{D} \rightarrow \text{AlR}_3 + \text{RAICl}_2 \cdot \text{D}$.

Скорость таких превращений должна увеличиваться с понижением устойчивости комплексов $\text{MX}_n \cdot m\text{D}$ и с увеличением акцепторной способности алюминийалкилов ($\text{R}_3\text{Al} < \text{R}_2\text{AlCl} < \text{RAICl}_2 < \text{AlCl}_3$). Подтверждением правомерности подобных представлений может служить и тот факт, что введение более сильных акцепторов (AlCl_3 , SnCl_4 и др.) в модифицированные катализитические системы приводит к значительному повышению их активности [13]. При определенных соотношениях между компонентами таких активированных систем имеет место стационарный характер кинетики полимеризации, а общий выход полимера превышает возможности типичных циглеровских систем. Такое воздействие активирующего агента связано с миграцией лиганда (по типу $\text{MX}_n \cdot m\text{D} + \text{A} \rightleftharpoons \text{MX}_n + \text{A} \cdot m\text{D}$), в результате которого происходит постепенное высвобождение MX_n .

Кроме того, не исключено и взаимодействие алюминийалкилов с вводимым активатором с образованием более галоидированных алюминийалкилов, а также образование более активных в полимеризации смешанных комплексов $\text{MX}_n \cdot m\text{D} \cdot \text{A}$.

Следует отметить, что активирующее действие на катализитические системы $\text{MX}_n \cdot m\text{D} - \text{R}_x\text{AlCl}_{3-x}$ оказывают также ароматические и хлорсодержащие растворители. Так, начальные скорости полимеризации этилена системой $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} - (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ в *n*-гептане, четыреххлористом углероде, 1,2-дихлорэтане, толуоле и бензole относятся как 1 : 2,5; 6,5 : 6,7 : 7,5 (рис. 8). Возможно, что роль ароматических растворителей сводится к образованию комплексов с переносом заряда с $\text{MX}_n \cdot m\text{D}$ и частичным понижением в результате этого устойчивости последних к реакциям алкилирования. В то же время хлорсодержащие растворители, вероятно, выполняют роль слабых акцепторов по отношению к $\text{MX}_n \cdot m\text{D}$, что вызывает определенную активацию катализаторов. Нельзя исключать из рассмотрения также повышение дисперсности $\text{MX}_n \cdot m\text{D}$ в этих растворителях (например, комплекс $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ растворим в ароматических и хлорсодержащих растворителях). Однако в таких растворителях трудно получить стабильные катализитические системы. Эти результаты подтверждают точку зрения Чиркова с сотр. [14] об отсутствии существенного различия между гетерогенными катализаторами типа I (у которых один из исходных компонентов нерастворим в реакционной среде) и типа II (ком-

компоненты которых в исходном состоянии растворимы). Рассматриваемые системы позволяют (в зависимости от природы лиганда, растворителя и др.) относить их к типу I или к II.

С повышением температуры даже при небольших соотношениях Al/M характер кинетики приближается к обычному, свойственному бинарным системам (см. рис. 9). Это может быть связано с повышением диссоциации комплексов $MX_n \cdot mD$ и с ускорением реакций обменного перекоординирования.

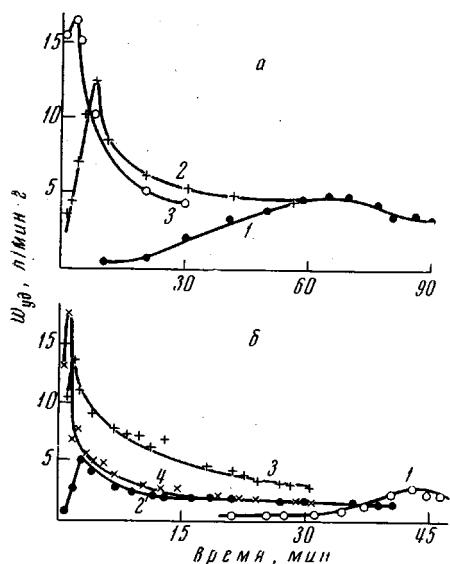


Рис. 9. Полимеризация этилена системами $2\text{VOCl}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} - (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ (*n*-гептан, $c_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,04$ моль/л, $c_{2\text{VOCl}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}} = 0,6$ ммоль/л, $\text{Al/V} = 18$) (а) и $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} - (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ (*n*-гептан, $c_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,026$ моль/л, $c_{\text{VCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}} = 1$ ммоль/л, $\text{Al/V} = 14$) (б) при различных температурах:

а — 10 (1), 20 (2), 40° (3); б — 0 (1), 20 (2), 40 (3), 60° (4)

можно получить, изучая его активность в различные моменты времени (по начальной скорости полимеризации этилена, введенного к выдержанному в отсутствие мономера катализатору). Старение бинарных систем типа $\text{MX}_n - \text{R}_x\text{AlCl}_{3-x}$ происходит обычным способом [15]: скорость дезактивации лишь незначительно изменяется в отсутствие мономера. Активность «состаренного» катализатора на основе $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ проходит через максимум, причем выдержанные в отсутствие мономера катализаторы этого типа несколько более активны в полимеризации, чем бинарные (при прочих равных условиях) (рис. 10). Наблюдающиеся закономерности связаны, с одной стороны, с повышением стабильности металлоорганических соединений переходных металлов в присутствии электронодонорных лигандов (так, степень восстановления Ti^{4+} при взаимодействии $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ с магнийорганическими соединениями значительно ниже, чем в случае TiCl_4 [11, 16]). Кроме того, при старении таких катализаторов возможно образование металлоорганических соединений переходных металлов с различной степенью алкилирования (от R_4Ti до RTiCl_3). Присутствие лиганда в реакционном объеме может приводить и к изменению самого механизма распада образовавшихся металлоорганических соединений [11].

Можно ожидать, что эффекты старения таких систем частично связаны и с нейтрализующим влиянием модифицирующего агента путем связывания продуктов взаимодействия катализатора, оказывающих дезактивирующее действие на полимеризацию.

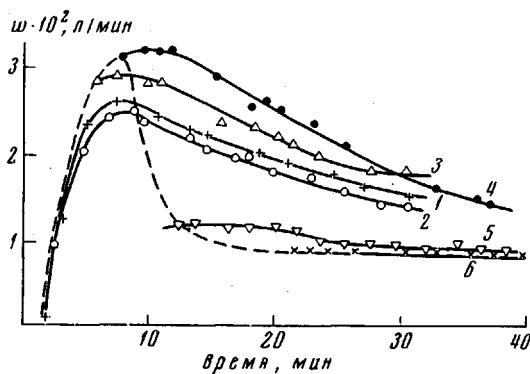
По величинам максимальных скоростей полимеризации, достигаемых в изученных нами системах, мы произвели оценку наблюдаемых энергий активации полимеризации. Оказалось, что величины энергий активации выше, чем для немодифицированных катализаторов, и зависят от природы и количества лигандов. Такая оценка E_a для систем на основе VCl_4 , $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и $\text{VCl}_4 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (в сочетании с $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$) приводит соответственно к величинам $4,5 \pm 0,5$; $5,5 \pm 1,0$ и $7,6 \pm 1,0$ ккал/моль. Эти величины носят лишь оценочный характер, так как являются результатирующими целого ряда стадий и отражают сложные процессы, протекающие параллельно полимеризационному. При сравнительно низких температурах (0° , рис. 9) удается проследить за кинетикой формирования активных центров катализатора.

Некоторую информацию об удельном весе реакций, протекающих между компонентами катализатора, мож-

Молекулярный вес образующихся полимеров зависит как от природы компонентов комплекса $MX_n \cdot mD$, так и от условий полимеризации. С повышением константы основности лиганда средняя степень полимеризации увеличивается, причем полиэтилен, полученный на ванадийсодержащих катализаторах, обладает значительно более высоким молекулярным весом, чем в случае титансодержащих. С увеличением количества лигандов в комплексе происходит повышение молекулярного веса полимера.

Рис. 10. «Старение» катализитической системы $VCl_4 \cdot 2C_5H_5N$ — (изо- $C_4H_9)_2AlCl$ (20° , n -гептан 100 мл, $c_{C_2H_4} = 0,026$ моль/л, $c_{VCl_4 \cdot 2C_5H_5N} = 0,7$ ммоль/л, $Al/V = 2,5$)

Выдержка катализатора без мономера, мин.: 1 — 0, 2 — 1,5; 3 — 5; 4 — 7; 5 — 10; 6 — 20. Пунктирная кривая соответствует изменению активности катализатора во времени в отсутствие полимеризационного процесса



Так, $[\eta]$ полиэтилена, полученного с помощью катализитических систем, включающих VCl_4 , $VCl_4 \cdot 2C_5H_5N$, $VCl_4 \cdot 4C_5H_5N$ в сочетании с (изо- $C_4H_9)_2AlCl$, равна 6,8; 7,2; 10,0 соответственно, а полученного на основе $TiCl_4$ ($TiCl_4$, $TiCl_4 \cdot C_6H_5N$, $TiCl_4 \cdot 2C_5H_5N$) — 1,6; 2,0; 3,2 соответственно (условия полимеризации см. рис. 5).

Повышение концентрации компонентов катализатора приводит, как и обычно, к понижению молекулярного веса полиэтилена, однако менее рез-

Таблица 2

Оценочные значения констант элементарных реакций при полимеризации этилена системами VCl_4 — (изо- $C_4H_9)_2AlCl$ (1) и $VCl_4 \cdot 2C_5H_5N$ — (изо- $C_4H_9)_2AlCl$ (2)
(20° , n -гептан, $c_{C_2H_4} = 0,12$ моль/л)

Система	$k_o C_2H_4 / k_p$	$k_o Al / k_p$	$k_o V / k_p$	k_p , л/моль сек	$k_o C_2H_4$, л/моль сек	$k_o Al$, л/моль сек	$k_o V$, л/моль сек
1	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$19,5 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	14 000	$29,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$72,8 \cdot 10^{-1}$
2	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$5,85 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	2 000	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$6,2 \cdot 10^{-1}$

кому, чем это имеет место в немодифицированных системах. В ароматических растворителях образуется более высокомолекулярный полиэтилен, чем в алифатических или хлорсодержащих. Наблюдается аномальная зависимость молекулярного веса от температуры: его рост с повышением температуры. Наиболее вероятно, что вытесняемый из $MX_n \cdot mD$ лиганд, комплексуясь с агентами ограничения растущих полимерных цепей, приводит к уменьшению их концентрации, увеличивая тем самым среднее время жизни активных центров.

На основании анализа уравнения средней степени полимеризации

$$\bar{P} = \frac{k_p c_m n_p}{\sum_{j=1}^n k_{oj} c_{oj}^{\alpha_j}},$$

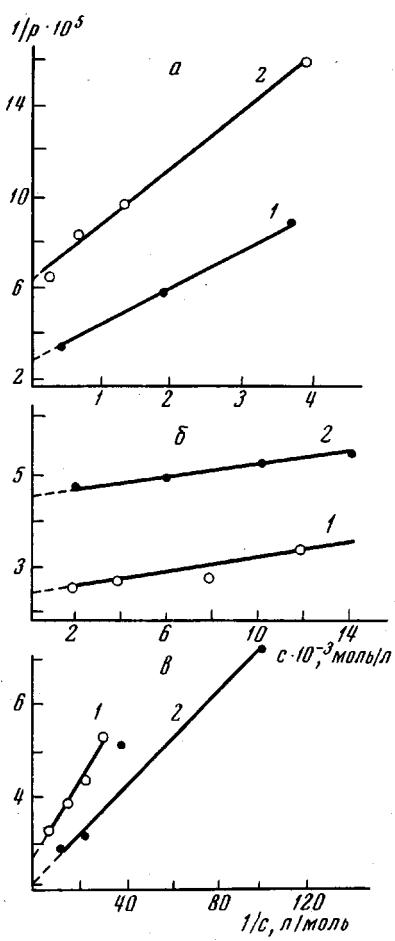


Рис. 11. Зависимость $1/\bar{P}$ от:

a — $c \text{VCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (1) и $c \text{VCl}_4$ (2);
b — $c(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2 \text{AlCl}$; **c** — $1/c \text{C}_2\text{H}_4$ (система $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} - (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2 \text{AlCl}$ (1) и $\text{VCl}_4 - (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2 \text{AlCl}$ (2) (20° , н-гептан, $\text{Al}/\text{V} = 14$)

ми в качестве третьего компонента, не изменяют молекулярно-весового распределения образуемого полимера [21], другие же приводят к его сужению [22].

Таким образом, полученные результаты показывают, что применение электронодонорных соединений приводит к образованию катализитических систем, значительно отличающихся от обычных бинарных катализаторов как по кинетическим параметрам полимеризационного процесса, так и по свойствам получающегося при этом полимера. В связи с этим сведение роли электронодонорных добавок (в частности эфиров) лишь к блокированию свободных координационных вакансий в структуре активного центра, как это сделано в [22], является, на наш взгляд, упрощением истинной картины кислотно-основного (донорноакцепторного) взаимодействия, имеющего место в этих многокомпонентных системах. Если принять за основу роль доноров в регулировании среднего статистического числа свободных мест в координационной сфере MX_n [22], тогда такие координационные соединения должны обладать высокой стереоспецифичностью в полимеризации пропилена, в действительности этого не наблюдается [23]. Наконец, мы нашли удобный способ проследить за дальнейшей участью лиганда, первоначально входящего в комплекс $\text{MX}_n \cdot mD$. Речь идет о

где \bar{P} — средняя степень полимеризации; k_p , k_{o_j} — константы скорости роста и ограничения цепи; a_j — порядок реакции по агенту j ; c_m , n_p — концентрация мономера и центров роста, изучая зависимость обратной степени полимеризации от концентрации компонентов катализатора и мономера известными способами [17—19], мы произвели оценку (с точностью до коэффициента полидисперсности) и сопоставили кинетические константы реакций ограничения растущих полимерных цепей компонентами катализатора ($k_o^{V^+}$ и $k_o^{Al^3+}$) и мономером ($k_o^{C_2H_4}$) при полимеризации этилена системами $\text{VCl}_4 - (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2 \cdot \text{AlCl}$ и $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} - (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2 \text{AlCl}$ (рис. 11). Константы скорости роста полимерных цепей определяли по изменению средней степени полимеризации в начальные моменты полимеризации [20].

В табл. 2 сопоставлены полученные значения этих констант.

Действительно, константы скоростей реакций ограничения цепи всеми основными компонентами реакционной среды в модифицированных системах в несколько раз ниже; особенно уменьшается в этом случае вероятность обрывки цепи тетрахлоридом ванадия или его производными.

Интересно было бы сопоставить характер молекулярно-весового распределения полистирила, получаемого циглеровскими и модифицированными системами. По этому вопросу имеются противоречивые данные: некоторые модифицирующие агенты, будучи введенными

применении в качестве лигандов электронодонорных соединений, у которых кроме функционального атома содержится еще и кратная углерод-углеродная связь (например винилпиридины, акрилонитрил и др.). Здесь приходится сталкиваться с вопросами, относящимися к проблеме полимеризации химически активированных мономеров.

Непосредственное введение таких мономеров в реакционный объем приводит к резкому ингибированию полимеризации этилена. За счет же связывания таких мономеров в комплекс с компонентами катализатора происходит нейтрализация ингибирующего действия гетероатома, а также перераспределение электронной плотности на внутримолекулярных связях, приводящее к активации кратной углерод-углеродной связи и сополимеризации комплексно-связанных мономеров (акрилонитрила [24, 25], винилпиридина [26] и др.) с полимеризуемым этиленом.

Авторы приносят глубокую благодарность Н. М. Чиркову за полезные советы и внимание к работе.

Выводы

1. Синтезированы комплексные соединения VCl_4 , $VOCl_3$ и $TiCl_4$ с некоторыми азотсодержащими лигандами и изучена их катализическая активность в полимеризации этилена (в сочетании с алюминийорганическими соединениями).

2. Способ введения модифицирующего агента (в частности пиридина) влияет на катализическую активность систем в полимеризации этилена.

3. Катализические системы $MX_n \cdot mD - AlR_xCl_{3-x}$ обладают сравнительно высокой катализической активностью в полимеризации этилена, зависящей от полимеризационных условий, природы и количества лигандов в комплексе.

4. Установлено, что при определенных полимеризационных условиях катализические системы $MX_n \cdot mD - AlR_xCl_{3-x}$ являются стабильными во времени, их производительность выше циглеровских.

5. Изучено влияние различных факторов на молекулярные веса полиэтилена, получаемого такими системами. Сопоставлены константы роста и ограничения полимерной цепи бинарными и модифицированными таким способом катализаторами.

Институт химии нефти и природных солей
АН КазССР

Поступила в редакцию
23 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
2. А. П. Фирсов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1161, 1961.
3. П. Е. Матковский, А. Д. Помогайло, Н. Д. Заворохин, Д. В. Сокольский, Вестник АН КазССР, 1963, № 3, 69.
4. J. Chatt, Record Chemical Progress, 21, 147, 1960.
5. Н. Д. Каэз, J. Chem. Educ., 40, 159, 1963.
6. К.-Н. Thielie, J. Müller, Z. Chem., 4, 273, 1963.
7. С. Веегшапп, H. Bestian, Angew. Chemie, 71, 618, 1959.
8. Г. А. Разуваев, Р. М. Бабинова, Докл. АН СССР, 152, 1363, 1963.
9. О. Н. Пирогов, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 7, 491, 1965.
10. А. Д. Помогайло, П. Е. Матковский, Н. Д. Заворохин, Д. В. Сокольский, Г. А. Бейхольд, Докл. АН СССР, 176, 1347, 1967.
11. К. S. Boustanty, K. Bergnaegel, J. Jacot-Guillarmod, Helv. chim. acta, 50, 1305, 1967.
12. И. П. Гольштейн, Е. П. Гурьянова, Е. Д. Делинская, К. А. Коцешков, Докл. АН СССР, 136, 1079, 1961.
13. П. Е. Матковский, А. Д. Помогайло, Г. А. Бейхольд, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 611, 610, 1969.
14. В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, И. Н. Мешкова, А. П. Фирсов, Л. А. Новокшонова, Э. А. Фушман, Д. М. Лисицын, И. Варади, Г. П. Белов, Е. И. Визен, Сб. Проблемы кинетики и катализа, т. 12, изд-во «Наука», 1968, стр. 253.

15. П. Е. Матковский, Н. Д. Заворожин, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 7, 1484, 1965; Ж. теорет. и экспер. химии, 2, 196, 1966.
16. К. С. Boustanu, К. Bernaueг, J. Jasot-Guillarmod, Helv. chim. acta, 50, 1080, 1967.
17. В. И. Цветкова, А. П. Фирсов, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, 142, 149, 1962.
18. И. Н. Мешкова, Г. М. Бакова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1547, 1961.
19. И. Н. Мешкова, С. М. Куманькова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1817, 1961; Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 88.
20. П. Е. Матковский, А. Д. Помогайло, Г. А. Бейхольд, Н. М. Чирков, Ж. теорет. и экспер. химии, 4, 480, 1968.
21. М. Hirooka, Н. Kanda, K. Nakaguchi, J. Polymer Sci., B1, 701, 1963.
22. З. В. Архипова, В. К. Бадаев, Б. В. Ерофеев, Докл. АН СССР, 183, 1317, 1968.
23. Е. Тадзима, С. Юдзугути, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 68, 1107, 1965.
24. П. Е. Матковский, И. Д. Леонов, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, А. Д. Помогайло, Г. А. Бейхольд, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 930; 1970, 1311.
25. А. Д. Помогайло, Г. А. Бейхольд, Докл. АН СССР, 188, 148, 1969.
26. А. Д. Помогайло, П. Е. Матковский, В. П. Коновалов, Г. А. Бейхольд, И. Д. Леонов, Докл. АН СССР, 184, 1364, 1969.

**CATALYTIC POLYMERIZATION OF ETHYLENE BY SYSTEMS
BASED ON ELECTRON-DONOR COMPLEXES OF TRANSITION
METALS**

A. D. Pomogailo, P. E. Matkovskii, G. A. Beikholt

Summary

It is shown that the kinetic parameters of the polymerization process are determined largely not only by the nature of the catalyst components, but also by the method of modification of these components by the electron-donor ligands (*D*). The coordination compounds of $TiCl_4$, VCl_4 , and $VOCl_3(MX_n)$ with pyridine, ammonia, vinylpyridine, triethylamine, benzonitrile, α,α' -dipyridyl have been isolated and their catalytic activity (in conjunction with $(iso-C_4H_9)_2AlCl$ and $Al(iso-C_4H_9)_3$) during ethylene polymerization has been studied. The effect of various factors (nature and concentration of alkyl aluminum, temperature, nature of the solvents and components in the complex) on the catalytic properties of these systems has been investigated. The rate constants of propagation and termination of the polymer chain during polymerization on binary and modified systems are compared and the results are explained with reference to the acid-basic interactions in the systems.
