

(рис. 2, б). По-видимому, в этом случае имеет место частичное разрушение катализатора. В литературе имеются примеры частичного разрушения катализатора при взаимодействии π-аллильных комплексов с различными электроноакцепторами [4].

Если выдерживание компонентов катализатора проводить при соотношениях, близких к стехиометрическому, а избыток $TiCl_4$ вводить с мономером, скорость полимеризации не снижается. Ее значение даже несколько превышает скорость, наблюдавшуюся при стехиометрическом соотношении концентраций компонентов катализатора (рис. 1). По ходу процесса имеет место отклонение от первого порядка скорости по мономеру (рис. 2, б). Однако в этом случае не наблюдается того значительного влияния избытка $TiCl_4$ на скорость и характер процесса, которое имеет место при смещении компонентов катализатора в присутствии мономера. Микроструктура получаемых полимеров практически не изменяется.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
27 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, Высокомолек. соед., **Б15**, 185, 1973.
2. Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **Б10**, 3, 1968.
3. Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 185, 1322, 1969.
4. А. Г. Азизов, Т. К. Выдрина, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, **195**, 349, 1970.

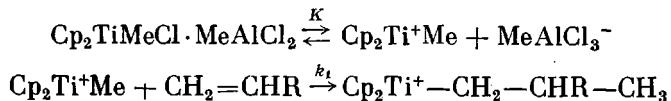
УДК 541.64 : 547 (313.2 + 25)

ВЛИЯНИЕ МАКРОЦЕПИ НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $(C_5H_5)_2TiCl_2 + (CH_3)_2AlCl$

Н. С. Горькова, Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский

В последнее время появились сообщения о влиянии макромолекул карбоцепных полимеров на кинетику каталитической полимеризации олефинов [1]. Для выяснения возможности влияния макромолекулы на кинетику полимеризации этилена на ранних стадиях в присутствии комплексных катализаторов мы выбрали гомогенную каталитическую систему $Cp_2TiCl_2 + AlMe_2Cl$ ($Cp = C_5H_5$) и изучили полимеризацию этилена в бензол-гептановой и дихлорэтан-гептановой смесях с предварительным инициированием полимеризации в чистом бензole или дихлорэтане.

В работах [2—4] было показано, что каталитический комплекс $Cp_2TiMeCl \cdot MeAlCl_2$ диссоциирует на ионы, которые взаимодействовали с α -олефином по следующей схеме:



Скорость взаимодействия α -олефина с каталитическим комплексом в этом случае соответствовала уравнению $v = k_1 K^{1/2} [A]^{1/2} [M]$ ($[A]$ — концентрация комплекса $Cp_2TiMeCl \cdot MeAlCl_2$, $[M]$ — концентрация мономера).

и сильно зависела от природы растворителя. В процессах полимеризации этилена на катализитической системе $Cp_2TiCl_2 + R_2AlCl$ начальная скорость полимеризации также очень сильно зависит от природы растворителя [5, 6].

Процесс полимеризации этилена в присутствии катализитической системы $Cp_2TiCl_2 + Me_2AlCl$ начинали в чистом бензole или дихлорэтане. Затем через определенное время τ к реакционной смеси добавляли гептан. Таким образом осуществляли сильное изменение характера среды непосредственно в ходе полимеризации, в процессе роста полимерной цепи.

Одновременно проводили контрольные опыты по полимеризации в заранее приготовленной бензол-гептановой или дихлорэтан-гептановой смеси при тех же температурах, концентрациях мономера и катализатора.

Таблица 1

Результаты опытов по предварительному инициированию полимеризации этилена в полярном растворителе в присутствии катализитической системы $Cp_2TiCl_2 + Me_2AlCl$

$$([Cp_2TiCl_2] = 4 \cdot 10^{-4}, [Me_2AlCl] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}, P_{C_2H_4} = 420 \text{ мм рт. ст.}, 23^\circ)$$

| $\tau, \text{ мин.}$ | $v_t \cdot 10^4, \text{ моль/л}\cdot\text{сек}^*$ | v_t/v_0 |
|----------------------|---|-----------|
| В дихлорэтане | | |
| 10 | 2,6 | 2,3 |
| 15 | 2,2 | 2,0 |
| 20 | 2,4 | 2,2 |
| 25 | 4,6 | 4,2 |
| 40 | 3,5 | 3,2 |
| В бензоле | | |
| 10 | 3,4 | 1,3 |
| 15 | 5,1 | 1,9 |
| 18 | 6,1 | 2,25 |

* Гептан добавляли к указанному растворителю в эквимольных отношениях.

Таблица 2

Зависимость молекулярного веса полиэтилена от среды *

| Растворитель | Общее время полимеризации, мин. | Выход полиэтилена, % | Молекулярный вес полимера |
|------------------------------------|---------------------------------|----------------------|---------------------------|
| Дихлорэтан + гептан ** (50 мол. %) | 60 | 0,40 | 12 600 |
| То же **** | 63 | 0,063 | 79 430 |
| Дихлорэтан | 60 | 0,42 | 13 500 |
| | 15 | 0,09 | 3 550 |
| Бензол + гептан *** (50 мол. %) | 50 | 0,23 | 27 000 |
| То же **** | 78 | 0,18 | 53 700 |

* Условия — см. табл. 1.

** Предварительное инициирование полимеризации в дихлорэтане в течение 15 мин.

*** Предварительное инициирование полимеризации в бензоле в течение 15 мин.

**** Контрольные опыты.

Оказалось, что в опытах с предварительным инициированием скорость полимеризации v_t после добавления в систему гептана заметно превышала скорость полимеризации в контрольных опытах v_0 .

В соответствии с известным значением k_1 и K [4] скорость полимеризации при введении в систему гептана должна была уменьшаться примерно в два раза, когда предварительное инициирование проводилось в среде бензола, и в четыре раза — в дихлорэтане. Однако скорость полимеризации в наших опытах после добавления гептана к реакционной смеси в бензоле или в дихлорэтане изменилась незначительно (табл. 1).

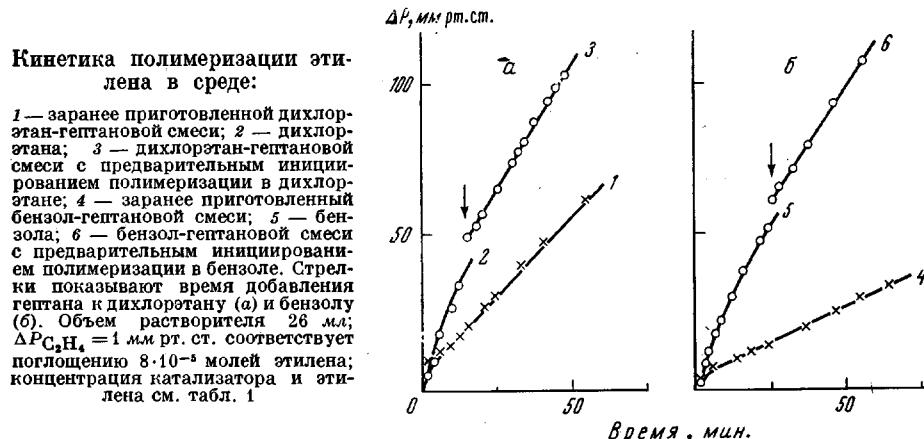
Как видно из рисунка, после добавления гептана к бензолу (или дихлорэтану) скорость полимеризации существенно не изменяется.

Из табл. 1 видно, что отношение v_t/v_0 зависит от τ , т. е. от длины цепи образовавшейся макромолекулы. Таким образом, система, в которой уже произошло образование макромолекулы, стала мало чувствительной к изменению природы среды. Это подтверждается также измерением эквивалентной электропроводности катализитической системы λ . Изменение λ системы при вводе в нее гептана в ходе полимеризации заметно меньше, чем изменение электропроводности раствора комплекса $Cp_2TiCH_3Cl \cdot AlCH_3Cl_2$ при этой процедуре.

Аналогичные выводы можно сделать по данным о скорости роста полимерной цепи v_p в наших опытах (табл. 2). v_p при полимеризации этилена

в присутствии комплекса А в дихлорэтан-гептановой смеси значительно выше, чем в чистом дихлорэтане. Это согласуется с результатами работ [4, 5]. Ввод в систему в ходе полимеризации гептана практически не изменяет скорость роста цепи, т. е. v_p в дихлорэтан-гептановой смеси после предварительного инициирования в дихлорэтане остается практически равной v_p в чистом дихлорэтане.

В настоящее время трудно дать однозначное объяснение обнаруженным фактам. Однако необходимо отметить, что во всех случаях до момента добавления гептана в системе уже наблюдалось образование новой фазы (выпадение полимера в осадок). Поэтому можно предположить, что активный центр полимеризации, окруженный макрорадикалом полиэтиле-



новой цепи или агрегатами полимерных молекул, при введении в среду гептана частично сохраняет вокруг себя сольватную оболочку более полярного прежнего растворителя. За счет этого мало изменяется константа диссоциации K комплекса $Cp_2TiMeCl \cdot MeAlCl_2$ на ионы и константа роста полимерной цепи k_p . Поэтому добавление гептана в полимеризационную систему мало сказывается на скорости роста полимерной цепи. Таким образом, скорость полимеризации остается значительно большей, чем в контролльном опыте.

Увеличение числа активных центров за счет предварительного инициирования в более полярном растворителе подтверждается оценкой числа образующихся полимерных цепей. Так, в опытах с предварительным инициированием полимеризации в более полярном растворителе число цепей в два — четыре раза больше по сравнению с контрольными опытами.

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что образующаяся макромолекула существенно влияет на реакции с участием активного центра.

Авторы выражают искреннюю благодарность Б. А. Долгоплоску за обсуждение работы и ценные советы.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Мьюег, К. Н. Reichert, Angew. Makromolek. Chemie, 12, 175, 1970.
2. А. Е. Шилов, А. К. Шилова, Б. Н. Бобков, Высокомолек. соед., 4, 1688, 1962.
3. Э. А. Григорьян, Ф. С. Дьячковский, Г. М. Хостик, А. Е. Шилов, Высокомолек. соед., А9, 1233, 1967.
4. О. Н. Бабкина, Э. А. Григорьян, Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, Н. И. Шувалова, Ж. физ. химии 43, 1759, 1969.
5. Э. А. Григорьян, Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, Kinetics and Mechanism of Polyreactions, Budapest, 1969, 239.
6. Э. А. Фушман, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, 164, 1085, 1965.