

УДК 541.64:547(25+313.2)

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ
 $(C_5H_7O_2)_2TiCl_2$ И $(C_2H_5)_2AlCl$**

П. М. Недорезова, В. И. Цветкова, | Н. М. Чирков |

Исследована кинетика полимеризации этилена на гомогенной катализитической системе $(C_5H_7O_2)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ в среде толуола при различных мольных отношениях, температурах и концентрациях катализирующих веществ. Условия полимеризации значительно влияют на свойства образующегося полиэтилена: молекулярный вес, разветвленность, степень растворимости в α -гептане. Из зависимости молекулярного веса от времени полимеризации были определены число активных центров и константа роста. Оценены константы передачи на $(C_5H_7O_2)_2TiCl_2$ и мономер и константа дезактивации.

Известно большое число комплексных катализаторов, позволяющих проводить полимеризацию этилена [1, 2]. Однако природа катализитически активных частиц и причины их высокой реакционной способности до сих пор не ясны. В связи с этим представляет интерес количественное изучение систем, в первую очередь гомогенных, сильно отличающихся по катализитической активности и стабильности. Наряду со всесторонним исследованием гомогенных катализитических систем $(C_5H_7)_2TiCl_2 - Et_2AlCl$ [3] и $(C_5H_7)_2TiEtCl - Et_2AlCl$ [4], в последние годы большое внимание уделяется изучению методов синтеза, свойств и каталитической активности различных ацетилацетонатных производных переходных металлов, которые в сочетании с алюмоорганическими соединениями при определенных условиях образуют гомогенные катализитические системы [5, 6]. Кинетические закономерности полимеризации олефиновых углеводородов на основе ацетилацетонатных производных титана исследованы недостаточно. Цель настоящей работы — изучение кинетических закономерностей процесса полимеризации этилена в присутствии ранее не исследованной катализитической системы $Et_2AlCl - (C_5H_7O_2)_2TiCl_2$, а также свойств полиэтилена, образующегося на этой катализитической системе.

Методика эксперимента

Методика изучения кинетики полимеризации описана в [7]. В процессе полимеризации давление этилена в реакционном сосуде поддерживали постоянным. Скорость полимеризации определяли по расходу этилена из колбы известного объема за единицу времени. Толуол марки х.ч. очищали по методике [8], последнюю перегонку осуществляли в вакууме непосредственно на установке над алюмогидридом лития.

Диацетилацетонаттитандихлорид (ДАТХ) получали по методике [9]. Et_2AlCl использовали в виде 20%-ного раствора в гептане и вводили в реакционный сосуд в ампулах. Этилен был предоставлен ВНИИОлефин (г. Баку). Содержание этилена 99,2% (основная примесь — этан). Содержание влаги соответствовало точке росы — 65°.

Характеристическую вязкость растворов полимера измеряли в тетраглине при 130° в вискозиметре типа Уббелоде. Молекулярный вес рассчитывали по формуле $[\eta] = 5,1 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,725}$ [10].

Измерение спектров ЭПР растворов катализатора проводили на спектрометре E-4 фирмы «Varian».

МВР оценивали с помощью метода температурного осаждения [11].

Результаты и их обсуждение

Полимеризацию проводили при давлениях этилена 190–712 тор, концентрациях ДАТХ $4 \cdot 10^{-5}$ – $7,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, мольных соотношениях $[Et_2AlCl]$: ДАТХ от 5 : 1 до 228 : 1 в интервале температур $-10 - 40^\circ$ в среде толуола. Данную катализическую систему можно рассматривать как гомогенную, так как в течение нескольких часов при всех исследованных условиях при взаимодействии исходных компонентов образование нерастворимых продуктов не наблюдалось, хотя процесс полимеризации протекает гетерофазно вследствие нерастворимости образующегося полиэтилена [2].

Для характеристики катализической активности системы в различные моменты времени использовали значения эффективных констант скоростей

$$k_{\text{эфф}} = w_n / c_{\text{кат}}^0 \cdot c_{C_2H_4},$$

где $c_{\text{кат}}^0$ – начальная концентрация ДАТХ, w_n – текущая скорость полимеризации. Для определения $c_{C_2H_4}$ в жидкой фазе использовали значения констант Генри, рассчитанные по уравнению $K_r = 1,8 \cdot 10^{-3} \cdot e^{2460/RT} *$.

Из приведенных на рис. 1 и 2 кинетических кривых полимеризации этилена видно, что в начальный период в зависимости от условий полимеризации наблюдается значительное возрастание или уменьшение катализической активности системы во времени. После начального периода скорость полимеризации или остается практически постоянной (-10°), или же после достижения максимального значения несколько уменьшается (в большинстве опытов уменьшение $k_{\text{эфф}}$ не превышает 15%). На этом участке скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера (рис. 2). Отклонение от пропорциональной зависимости в начальный период указывает, очевидно, на увеличение скорости формирования активных центров при повышении концентрации мономера. Как видно из приведенных кинетических кривых, повышение мольного соотношения между Et_2AlCl и ДАТХ также приводит к увеличению скорости образования активных центров.

В исследованном нами диапазоне концентраций максимальная скорость полимеризации изменяется пропорционально начальной концентрации катализирующих веществ.

Влияние соотношения между катализическими компонентами изучали при 15° и 30° и $c_{\text{кат}}^0 = 1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. При 15° максимальная скорость полимеризации возрастает приблизительно в два раза при увеличении мольного соотношения $[Al] : [Ti]$ от 5 : 1 до 10 : 1, дальнейшее повышение мольного соотношения до 104 : 1 приводит, наряду с повышением начальной, также к некоторому возрастанию стационарной скорости полимеризации (~25%). Особенно заметно это влияние на скорость полимеризации при 30° . В этом случае увеличение соотношения между Et_2AlCl и ДАТХ от 24 : 1 до 103 : 1 и далее до 228 : 1 приводит к значительному увеличению как начальной, так и стационарной скорости полимеризации (рис. 2).

Интересно, что при исследовании полимеризации этилена в присутствии катализической системы Et_2AlCl – триацетилацетонат титана [6] также наблюдалась зависимость выхода полиэтилена от соотношения между катализическими компонентами вплоть до очень больших избытков Et_2AlCl . Авторы этой работы объяснили наблюдаемую зависимость высокой прочностью связи кислород – титан в триацетилацетонате титана и низкой способностью этого соединения к комплексообразованию с дистилляционным хлоридом. Существенно, что в этом случае полимеризация этилена протекала лишь при мольных соотношениях Et_2AlCl : триаце-

* По данным В. В. Пебалка и Д. И. Лисицына.

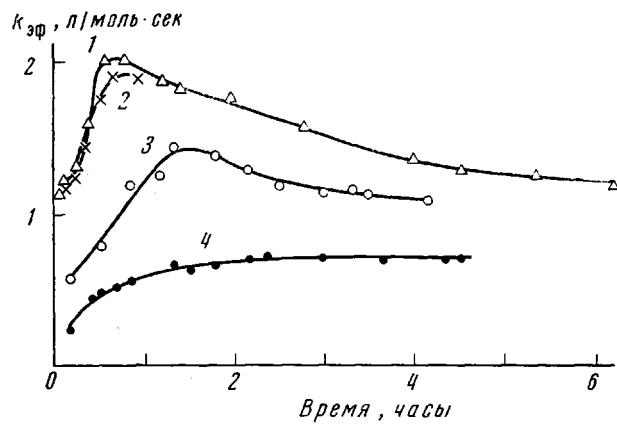


Рис. 1. Влияние температуры на изменение катализитической активности системы во времени при 15 (1), 7 (2), 0 (3) и -10° (4); $\text{ДАТХ} = 7.2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{Et}_2\text{AlCl}] :$ $\text{ДАТХ} = 10 : 1$

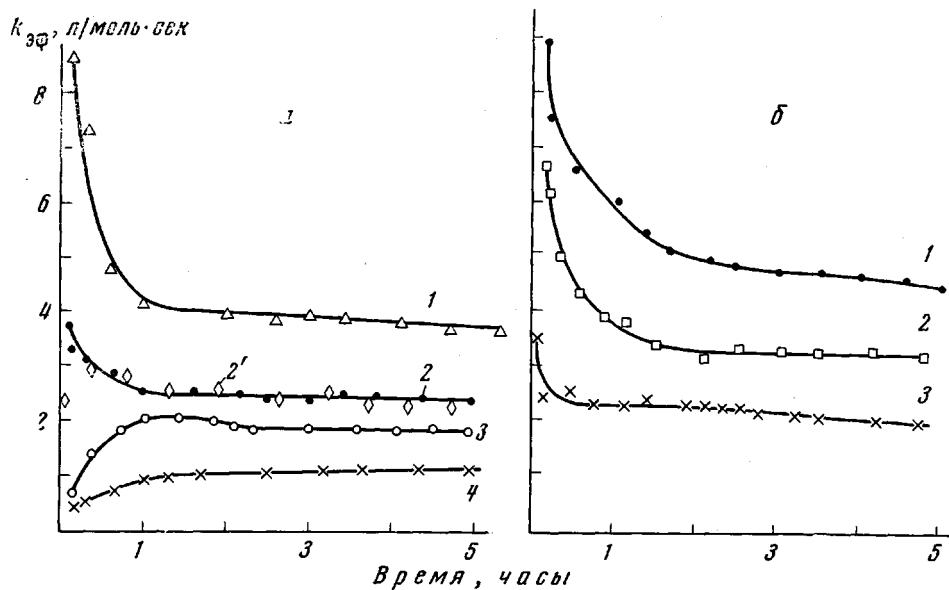


Рис. 2. Влияние соотношения компонентов катализатора и температуры на изменение катализитической активности во времени: $[\text{ДАТХ}] = 1.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л:
а: 40 (1) и 15° (2—4); $[\text{Al}] : [\text{Ti}] = 103 : 1$ (1, 2), $10 : 1$ (3) и $5 : 1$ (4); $c_m = 0.122$ (2—4) и 0.034 моль/л (2'); б: 30°, $[\text{Al}] : [\text{Ti}] = 228 : 1$ (1), $103 : 1$ (2) и $24 : 1$ (3)

тилацетонат титана, превышающих 20 : 1. Для исследованной нами системы полимеризация этилена с удовлетворительными скоростями протекает уже при соотношениях 5 : 1 и 10 : 1. Это обусловлено, по-видимому, тем, что хлорсодержащие ацетилацетонатные производные титана более легко алкилируются и комплексуются с образованием активных в полимеризации соединений.

Особый интерес представляло изучение влияния температуры. В ряде работ, посвященных исследованию гомогенных катализитических систем, например системы триацетилацетонат ванадия — Et_2AlCl [5], отмечались низкие значения энергии активации реакции роста цепи при низких значениях предэкспоненциального множителя.

При изучении этой зависимости температуру изменяли в ходе одного опыта или проводили серию опытов при разных температурах. В последнем случае при 40° были получены более низкие значения скоростей по-

Таблица 1

Влияние условий полимеризации на свойства образующегося полиэтилена

$[\text{ДАТАХ}] \cdot 10^4$, моль/л	[Al] : [Ti]	$[\text{C}_2\text{H}_4]$, моль/л	T, °C	Время, мин.	$\bar{M}_v \cdot 10^{-4}$	Выход по- лимера, г/л	$\frac{[P]}{\Delta \text{ATX}}$	$\gamma = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	Разве- твление CH_2 -групп 1000 С
1,4	103	0,122	15	290	3,2	20,6	0,46	--	--
1,4	103	0,096	30	290	2,5	23,7	0,69	--	9,6
1,4	103	0,082	40	330	2,2	25,8	0,79	--	10,4
1,4	103	0,122	15	62	1,1	5,8	0,38	--	--
1,4	103	0,122	15	180	3,3	14,0	0,31	3,6	6,1
1,4	103	0,122	15	3600	11,1	88,0	0,60	--	2,4
1,4	103	0,034	15	290	1,9	5,4	0,21	--	14,8
1,4	5	0,122	15	260	28,1	9,8	0,03	--	< 1,0
1,4	10	0,122	15	280	21,4	15,2	0,05	--	< 1,0
7,4	10	0,122	15	260	15,2	62,7	0,06	9,8	< 1,0
7,24	10	0,128	7	90	--	22,8	--	--	< 1,0
7,2	10	0,157	0	250	--	54,0	--	--	< 1,0
7,4	9,9	0,193	-10	270	--	43,0	--	--	< 1,0
1,4	10	0,122	15	280	21,4	15,2	0,05	--	< 1,0
4,8	10	0,122	15	270	20,4	58,0	0,05	--	< 1,0
7,2	10	0,122	15	375	24,0	77,0	0,12	--	< 1,0
7,2	105	0,122	15	270	2,7	75,0	0,45	--	11,5
1,4	24	0,096	30	290	3,2	14,6	0,34	2,8	2,7
1,35	228	0,096	30	300	1,7	30,8	1,57	--	--
0,4	208	0,082	40	270	0,7	9,3	3,00	--	14,4

* [P] — концентрация макроцепи, при вычислении которой использовали значения средневязкостных молекулярных весов.

лимеризации. При 60° наблюдалось резкое уменьшение активности системы во времени. Эти факты указывают на протекание при повышенных температурах реакций более глубокого взаимодействия между компонентами катализитической системы, приводящих к образованию менее активных соединений. Зависимость $k_{\text{аф}}$ от температуры удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса, причем величина наблюдаемой энергии активации составляет 6,3 ккал/моль, а предэкспоненциальный множитель $1,46 \cdot 10^6$ л/моль·сек.

Определение наблюдаемой энергии активации проводили при постоянном соотношении между компонентами катализатора. Влияние соотношения на скорость процесса при этом не учитывалось. Если это учесть и использовать максимальные полученные значения для $k_{\text{аф}}$ при 15 и 30° (рис. 2), то получим для энергии активации и предэкспоненциального множителя величины 10 ккал/моль и $1,3 \cdot 10^8$ л/моль·сек.

При применении в качестве сокатализатора Et_3Al наблюдаются более низкие скорости полимеризации и более резкое уменьшение активности системы во времени.

Свойства образующегося полиэтилена значительно зависят от условий полимеризации (табл. 1). Молекулярный вес возрастает с увеличением времени полимеризации и понижением соотношения [Al] : [Ti]; при постоянном соотношении [Al] : [Ti] — понижается с увеличением начальной концентрации катализатора, понижением концентрации этилена и увеличением температуры. Как видно из табл. 1, повышение соотношения [Al] : [Ti] и температуры приводит к увеличению числа образовавшихся полимерных молекул. Полиэтилен, полученный при [Al] : [Ti] от 5 : 1 до 24 : 1, характеризуется низкой степенью разветвленности* и низким со-

* Определение разветвленности полиэтилена производили Ю. В. Киссин и П. Ф. Лебедева.

длжанием фракции, растворимой в гептане при комнатной температуре и при кипении, что, как известно, характерно для гомогенных катализитических систем. При высоких $[Al] : [Ti]$ и высоких концентрациях катализирующих веществ наблюдалось резкое повышение содержания в полиэтилене фракции, растворимой в n -гептане (табл. 2). Предварительные

Таблица 2

Зависимость содержания в полиэтилене фракций, растворимых в n -гептане от [ДАТХ] и $[Al] : [Ti]$

$[ДАТХ] \cdot 10^4$, моль/л	$[Al] : [Ti]$	Время, мин.	Фракция, растворимая в холодном n -гептане, %	Фракция, нераствори- мая в кипящем n -гептане, %
1,4	103 : 1	62	11,0	59,0
1,4	103 : 1	180	1,5	73,5
7,2	10 : 1	360	0,5	96,5
7,2	105 : 1	270	10,0	54,0

данные, полученные при исследовании МВР образующегося полиэтилена, свидетельствуют о довольно высокой его полидисперсности (табл. 1). Следовательно, фактическое число образовавшихся полимерных молекул превышает в три-четыре раза значения, приведенные в этой таблице. Полученные данные указывают на наличие реакций передачи цепи на Et_2AlCl и этилен.

Исследованная нами система близка по каталитической активности к гомогенной системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Et_2AlCl$ [3] и гетерогенной $TiCl_4 - Et_2AlCl$ [12]. Максимальная наблюдаемая скорость — 1,1 кг полиэтилена/час·атм·г Ti.

Изучение спектров ЭПР показывает, что в каталитической системе как в присутствии, так и в отсутствие этилена происходит образование соединений трехвалентного титана. В соответствии с принятыми в настоящее время представлениями можно полагать, что образующиеся в ходе восстановления соединения титана в результате реакций алкилирования и комплексообразования с сокатализатором дают активные частицы типа $(C_5H_7O_2)_2TiEtCl \cdot Et_2AlCl$, которые после присоединения мономера образуют центры роста. Соединения четырехвалентного титана, если и участвуют в образовании активных центров роста, то только в начальный период. Возникающие в начальный период при высоких соотношениях Et_2AlCl и ДАТХ нестабильные центры роста быстро гибнут или превращаются в стабильные.

Приняв, что инициирование происходит мгновенно, а количество полимера, образующегося на нестабильных центрах, невелико и не влияет существенно на молекулярный вес суммарного продукта, можно оценить концентрацию активных центров, а также константы скоростей актов роста и передачи, используя уравнение

$$1/\bar{v}_v = c_p^0 / \gamma Q_t + k_{\pi}^{C_2H_4} / \gamma k_p + k_{\pi}^{Al} c_{Al} / \gamma k_p \cdot c_{C_2H_4} \quad (1)$$

где — \bar{v}_v — средневязкостная степень полимеризации, $\gamma = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ — коэффициент полидисперсности, c_{Al} и $c_{C_2H_4}$ — концентрация диэтилалюминий-хлорида и этилена соответственно, c_p^0 — начальное число активных центров, Q_t — количество молей мономера, вошедшего в полимер к моменту времени t .

Из наклона прямых, получающихся при графическом изображении зависимости $1/\bar{v}_v$ от $1/Q_t$ и от w/Q_t [13, 14], найдено $c_p^0 / \gamma = 5,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $\gamma k_p = 6,5$ л/моль·сек. Используя экспериментально найденное значение γ , получим для концентрации активных центров роста величину $1,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л, практически соответствующую начальной концентрации

ДАТХ. Из данных о зависимости $1/\bar{v}_v$ от c_{Al} найдено, что $k_{Al}^{C_2H_4}/\gamma k_p = 1,2 \cdot 10^{-5}$ и $k_{Al}^{C_2H_4}/\gamma k_p = 3,5 \cdot 10^{-5}$, т. е. $k_{Al}^{C_2H_4} = 7,8 \cdot 10^{-5}$ и $k_{Al}^{C_2H_4} = 2,27 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек.

Для 30° 1/ \bar{v}_v от c_{Al} удовлетворительно описывается уравнением

$$1/\bar{v}_v = ac_{Al} + b, \quad (2)$$

где $a = 0,27 \cdot 10^{-2}$, $b = 0,78 \cdot 10^{-4}$ л/моль. Следует подчеркнуть, что при этом одновременно с понижением молекулярного веса возрастает скорость полимеризации. Выполнение эмпирического уравнения (2), очевидно, свидетельствует о том, что повышение скорости обусловлено увеличением числа активных центров роста. При этом c_p^0/Q_t не зависит от соотношения между Et_2AlCl и ДАТХ. Если принять, что наблюдаемое понижение молекулярного веса обусловлено только наличием реакций передачи цепи на Et_2AlCl , то из значения a можно оценить $k_{Al}^{C_2H_4}/\gamma k_p = 2,5 \cdot 10^{-4}$.

Изменение скорости полимеризации в ходе данного опыта невелико и может быть описано и мономолекулярным и бимолекулярным законом с константами скоростей, отличающимися для начального и стационарного участков. При повышении концентрации катализирующих веществ наблюдается более резкое изменение скорости полимеризации во времени (рис. 1), поэтому для оценки константы дезактивации k_d использовали уравнение $1/w_u - 1/w_0 = k_d \cdot t / k_p c_{C_2H_4}$ (w_0 — начальная скорость полимеризации), описывающее изменение скорости от времени t при бимолекулярной гибели активных центров. Полученные значения не превышали 0,2 л/моль·сек, что значительно ниже соответствующих величин для других гомогенных систем.

Авторы выражают благодарность В. В. Абаляевой за любезное представление $(C_5H_7O_2)_2TiCl_2$.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
30 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

- Н. Н. Корнеев, А. Ф. Попов, Б. А. Кренцель, Комплексные металлоорганические катализаторы, «Химия», 1969.
- Kinetics and mechanism of polyreactions, Académiai Kiadó, Budapest, p. 297, 1971.
- Э. А. Фушман, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, 164, 1085, 1965.
- H. Olive, S. Olive, Advances Polymer Sci., 6, 421, 1969.
- Н. М. Чирков, Доклады юбилейной сессии по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1970, стр. 46.
- W. R. Watt, F. H. Fry, H. Robiner, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2703, 1968.
- А. П. Фирсов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1161, 1961.
- А. Вайсбергер, Э. Прокскуэр, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 287.
- W. Dilthey, Ber., 37, 588, 1904.
- L. H. Tung, J. Polymer Sci., 20, 495, 1956.
- В. М. Гольдберг, И. М. Бельговский, И. А. Касаткина, Д. Я. Топтыгин, Докл. АН СССР, 192, 121, 1970.
- И. Н. Мешкова, Го-Шао-Минь, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 10.
- J. Pasquon, G. Natta, A. Zambelli, J. Polymer Sci., C16, 2501, 1967.
- Л. П. Иванов, Ю. И. Ермаков, А. И. Гельштейн, Высокомолек. соед., A9, 2422, 1967.