

УДК 541.64:547(313+222)

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ  
В ПРИСУТСТВИИ ТИТАНОЦЕНОВ В СРЕДЕ ТОЛУОЛА  
И ХЛОРИСТОГО ЭТИЛА**

**Г. П. Белов, З. Я. Латыпов, Н. М. Чирков**

Изучена кинетика сополимеризации этилена с пропиленом в среде толуола на системе  $(C_5H_5)_2TiCl_2-Al(C_2H_5)_2Cl$  и в среде хлористого этила на системе  $(C_5H_5)_2TiCl_2-Al(C_2H_5)Cl-Al(C_2H_5)_2Cl$ , а также влияние условий реакции на выход, состав и молекулярный вес образующихся сополимеров. Установлено, что пропилен является активным агентом передачи цепи, особенно при сополимеризации в среде хлористого этила. Определены константы относительной реакционной способности этилена и пропилена для указанных катализитических систем.

Комплексные металлоорганические катализаторы, включающие в качестве одного из компонентов различные производные титаноценов, например  $(C_5H_5)_2TiX_2$  или  $(C_5H_5)_mTiR_nX_z$ , где R — алкильный радикал, X — атом галоида, широко используются при изучении природы активного центра, кинетики и механизма полимеризации этилена [1—5]. Однако в отличие от других комплексных катализаторов Циглера — Натта, содержащих галоидные или органические соединения титана и ванадия в сочетании с алюминийалкилами, которые преимущественно используются в реакциях сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами, о применении титаноценов при сополимеризации олефинов сообщается только в работах [5—7]. В них приводятся результаты изучения сополимеризации этилена с бутеном-1, причем только в [7] произведена приближенная оценка относительной реакционной способности для одного из мономеров.

В данной работе исследована кинетика сополимеризации этилена с пропиленом в среде толуола и хлористого этилена в присутствии двух растворимых катализитических систем:  $(C_5H_5)_2TiCl_2-Al(C_2H_5)_2Cl$  и  $(C_5H_5)_2TiCl \cdot Al(C_2H_5)Cl_2-Al(C_2H_5)_2Cl$ , а также влияние условий реакции на выход, состав и молекулярный вес образующихся сополимеров.

#### Экспериментальная часть

Проведение сополимеризации, очистки применяемых растворителей, мономеров и компонентов катализатора описаны в [4, 8]. Использованный в работе пропилен (99,8 об.%) содержал 0,18% пропана, ~0,02% (объем) этана, до 3–5 м.д. влаги и кислорода. Состав газовых смесей мономеров определяли хроматографически с помощью хроматографа ХЛ-4. Количественное определение содержания пропилена в полученных сополимерах проводили путем записи спектра сополимера на спектрофотометре UR-10 с компенсацией полиэтиленом, содержащим менее 0,5  $CH_3/1000 C$ , по методу Вилбурна [9]. Определение характеристической вязкости полимеров описано в [10].

#### Результаты и их обсуждение

**Катализическая система  $(C_5H_5)_2TiCl_2-Al(C_2H_5)_2Cl$  в толуоле.** В связи с высокой чувствительностью катализатора Циглера — Натта к влаге, кислороду и другим микропримесям особое внимание было уделено воспроизведимости результатов. Как следует из рис. 1, хорошая воспроизводимость

опытов наблюдается вплоть до 80—90 мин. Только на поздних стадиях, когда скорость полимеризации становится более чем в три раза меньше начальной скорости, заметно некоторое расхождение, обусловленное в основном ухудшением тепло- и массообмена в реакционном объеме вследствие накопления полимера. Поэтому дальнейшие эксперименты проводили в пределах 30 мин.

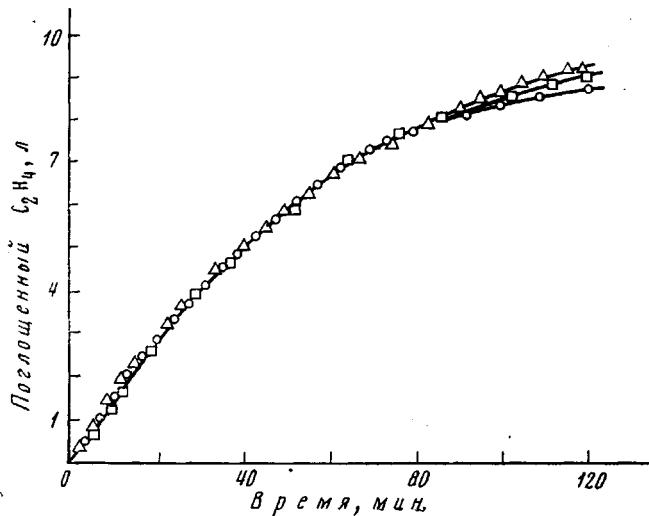


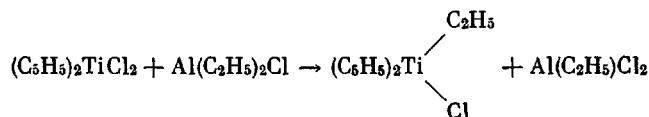
Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации этилена в толуоле; 20°, давление этилена — 1,2 атм,  $[(C_6H_5)_2TiCl_2] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[Al(C_2H_5)_2Cl] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л, объем растворителя — 100 мл

Кинетические кривые сополимеризации при использовании мономерных смесей, содержащих до 26 об.-% пропилена, представлены на рис. 2. Наблюдающееся понижение скорости сополимеризации с ростом концентрации пропилена в смеси обусловлено меньшей реакционной способностью пропилена (примерно на два порядка [11]) по сравнению с этиленом.

В области сравнительно небольших концентраций пропилена (0,7—4 об.-%) отмечается необычная зависимость скорости сополимеризации от концентрации пропилена. Вместо ожидаемого дальнейшего понижения скорости происходит ее возрастание (рис. 2) по мере увеличения содержания пропилена в смеси от 0,7 до 4 об.-%. Наиболее наглядно этот эффект показан на рис. 3.

Увеличение скорости сополимеризации, по-видимому, может быть объяснено возрастанием концентрации активных центров. Подобное явление известно для гомополимеризации этилена на каталитической системе  $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl-Al(C_2H_5)_2Cl_2$  [12]. Было показано, что использование вместо чистого  $Al(C_2H_5)_2Cl_2$  смеси  $Al(C_2H_5)_2Cl$  с  $Al(C_2H_5)_2Cl_2$  приводит к значительному увеличению выхода полиэтилена. Аналогичный случай был обнаружен также и при полимеризации этилена на растворимой каталитической системе  $(C_5H_5)_2TiCl_2+Al(CH_3)_2Cl_2$ , где тоже отмечалось влияние добавок  $Al(CH_3)_2Cl_2$  на возрастание скорости полимеризации [5].

В нашем случае, когда  $Al(C_2H_5)_2Cl_2$  дополнительно не вносится в реакционную зону, его появления можно ожидать уже в первые минуты процесса сополимеризации вследствие реакции между исходными компонентами каталитической системы



Эта реакция ускоряется в присутствии пропилена, и поэтому в реакционной зоне будет накапливаться  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ . При определенной концентрации  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  могут создаваться условия для заметного увеличения концентрации активных центров роста цепи, приводящих, в конечном итоге, к возрастанию скорости сополимеризации и выхода сополимера. Не исключено, что это вызвано не только повышением концентрации активных

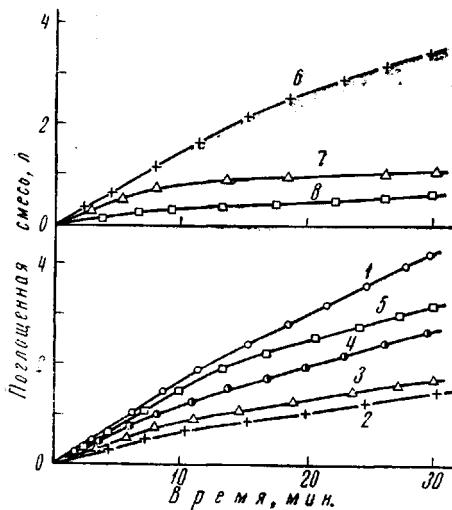


Рис. 2

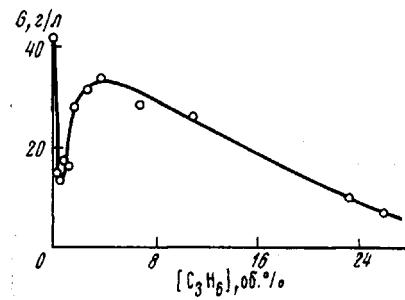


Рис. 3

Рис. 2. Кинетические кривые сополимеризации этилена с пропиленом в толуоле; 20°, давление (этилен+пропилен) — 1,2 атм,  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2]=1 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]=1 \cdot 10^{-2}$  моль/л, объем растворителя 100 мл

Концентрация пропилена в мономерной смеси, об. %: 1 — 0; 2 — 0,21; 3 — 0,7; 4 — 1,6; 5 — 2,8; 6 — 3,85; 7 — 23,4; 8 — 26,0

Рис. 3. Зависимость выхода сополимера G от концентрации пропилена. Условия опыта см. рис. 2

центров, но и возрастанием константы роста полимерной цепи вследствие изменения природы активного центра.

Сополимеризацию этилена с пропиленом проводили в условиях, когда концентрация пропилена в реакционной зоне не изменялась. Следовательно, образующийся сополимер имел постоянный состав в течение всего периода проведения эксперимента.

Как и следовало ожидать, пропилен является достаточно активным агентом обрыва полимерной цепи, о чем свидетельствует резкое уменьшение характеристической вязкости сополимера с концентрацией пропилена (рис. 4, кривая 1). Наряду с этим, пропилен участвует в передаче цепи (таблица).

#### Влияние пропилена на число полимерных цепей N

Растворитель			
толуол		хлористый этил	
[C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ] об. % в реакционной зоне	N	[C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ] об. % в реакционной зоне	N
0	0,35	0	0,9
0,75	0,35	1,8	1,2
16,9	3	4,9	2,1
32,0	9	10	5,4
64,0	30	20	48

Приложение. В среде толуола сополимеризацию проводили 30 мин., в хлористом этиле — 15 мин.

На основании результатов хроматографического и ИК-спектроскопического анализов газовых мономерных смесей и состава полученных сополимеров соответственно с помощью метода Файнемана — Росса была построена зависимость  $(F/f)(f \cdot 1)$  от  $F^2/f$  (рис. 5). Методом наименьших квадратов были определены относительные константы реакционной способности этилена  $M_1$  и пропилена  $M_2$ ;  $r_1=2,8 \pm 0,15$  и  $r_2=0,23 \pm 0,03$ .

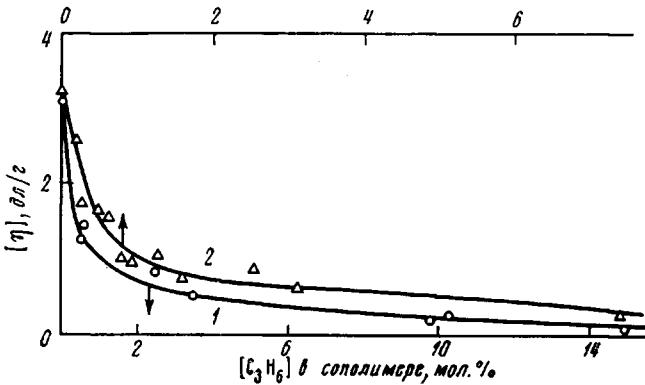
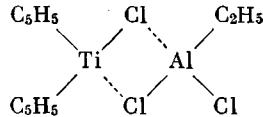


Рис. 4. Изменение характеристической вязкости сополимера от концентрации пропилена. Условия опыта см. рис. 2 и 6, а

**Каталитическая система**  $(C_5H_5)_2TiCl \cdot Al(C_2H_5)_2Cl_2$  —  $Al(C_2H_5)_2Cl$  в среде хлористого этила. Известно [1, 2], что в процессе превращений, имеющих место в каталитической системе  $(C_5H_5)_2TiCl_2 - AlR_2Cl$ , в среде неполярных углеводородных растворителей образуется неактивный при полимеризации «голубой» комплекс следующего строения



Этот комплекс в сочетании с избытком галоидсодержащего алюминий-органического соединения в среде полярных хлорсодержащих алифатических растворителей образует активный катализатор полимеризации этилена [1]. Было установлено, что активные центры полимеризации, образующиеся в процессе взаимодействия «голубого» комплекса, галоидалкила и алюминийорганического соединения, отличаются от активных центров, которые возникают из  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  и  $Al(C_2H_5)_2Cl$  в среде толуола. Об этом свидетельствуют различия в молекулярном весе в МВР полиэтилена, полученного в среде хлористого этила на системах  $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$  и «голубой» комплекс —  $Al(C_2H_5)_2Cl$ .

Использование каталитической системы «голубой» комплекс —  $Al(C_2H_5)_2Cl$  в реакции сополимеризации этилена с пропиленом в среде хлористого этила приводит к несколько иным кинетическим закономерностям, чем в случае системы  $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$  [12].

Как следует из рис. 6, а, б, скорость реакции, а соответственно и выход сополимера в этом случае остаются постоянными в ходе эксперимента: по своей величине они практически такие же, как и в отсутствие пропилена, т. е. для случая гомополимеризации этилена. Такой характер кинетики сополимеризации наблюдается во всем изученном интервале концентраций пропилена: от 0,25 до 11 об. % в исходной смеси или от 0,65 до 25 об. % в реакционной зоне независимо от мольного отношения  $Al : Ti$  (рис. 6, б). Эти результаты свидетельствуют о том, что  $\alpha$ -олефин в данном случае, несмотря на его пониженную активность по сравнению с этиленом [11], не приводит к снижению общей скорости процесса сополимеризации. Воз-

можно, что причина этого явления заключается в сложном влиянии образующегося  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  на концентрацию активных центров. Однако не исключено и другое объяснение.

В отличие от сополимеризации в толуоле, в хлористом этиле выход сополимера практически не изменяется с увеличением концентрации пропилена (рис. 6, в). Наблюдающийся некоторый разброс экспериментальных

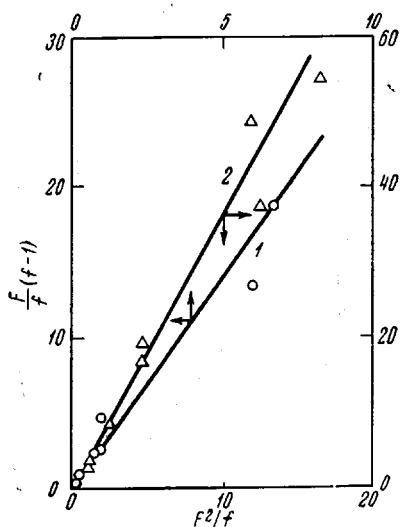


Рис. 5

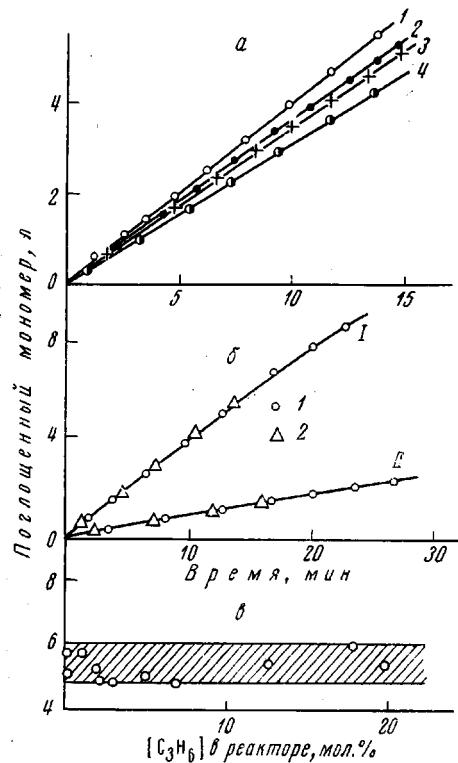


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость  $(F/f)/(f-1)$  от  $F^2/f$ . Условия опытов см. рис. 2 и 6, а

Рис. 6. Влияние пропилена на кинетику сополимеризации (а, б) и выход (в) сополимера; 20°, давление 1,87 atm, [«голубого комплекса»] =  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л:

а, в —  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}] = 8 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[\text{C}_3\text{H}_6]$  в мономерной смеси, об. %: 1 — 1,8; 2 — 0; 3 — 10,9; 4 — Al; Ti = 10 (I) и 20 (II); I — гомополимеризация этилена, 2 — сополимеризация этилена с пропиленом;  $[\text{C}_3\text{H}_6]$  в реакционной зоне 26 (I) и 20 об. % (II)

данных обусловлен крайне высокой чувствительностью «голубого» комплекса к следовым (менее 10 м.д.) количествам кислорода в реакционной зоне.

Зависимость характеристической вязкости (рис. 4, кривая 2) от концентрации пропилена свидетельствует об участии пропилена в реакции обрыва и имеет в основном такой же вид, как и при использовании каталитической системы  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  в среде толуола.

Независимость выхода сополимера от концентрации пропилена позволяет предположить его активное участие в реакции передачи цепи. Действительно, расчет (таблица) показывает, что с увеличением концентрации пропилена существенно возрастает число полимерных цепей. Так, если в отсутствие пропилена за 60 мин. образуется около 1,3 цепи на моль титановой компоненты, то при концентрации пропилена в реакционной зоне 20 об. % за 15 мин. число образовавшихся полимерных цепей приближается к 50, что почти на порядок больше, чем в случае каталитической системы  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ . Дополнительным подтвержде-

нием участия пропилена в реакции передачи цепи служит проведенный нами анализ ИК-спектров образующихся сополимеров [13].

На основании кинетических результатов и ИК-анализа полученных сополимеров по методу Файнемана — Росса (рис. 5) были определены константы сополимеризации этилена и пропилена;  $r_1=3,6\pm 0,2$  и  $r_2=0,40\pm 0,15$ .

Исходя из полученных в данной работе значений констант относительной реакционной способности этилена и пропилена ( $r_1$  и  $r_2$ ), значений эффективных констант гомополимеризации этилена на этих системах, приводимых в [10], и принимая во внимание, что для большинства изученных катализаторов Циглера — Натта активность пропилена примерно на два порядка ниже активности этилена [11], можно оценить значения эффективных констант скоростей роста цепи при сополимеризации этилена с пропиленом.

Для системы  $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$  в толуоле  $k_{11}=8,3$  [10],  $k_{12}=-2,97$ ,  $k_{22}=0,083$ ,  $k_{21}=0,36$  л/моль·сек; для системы  $(C_5H_5)_2TiCl \cdot Al(C_2H_5)_2Cl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$  в хлористом этиле  $k_{11}=110$  [10],  $k_{12}=30,6$ ,  $k_{22}=1,10$ ,  $k_{21}=2,75$  л/моль·сек.

Авторы выражают благодарность Ю. В. Киссину и П. Ф. Лебедевой за снятие ИК-спектров сополимеров и расчет их состава.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
9 XI 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, Ж. физ. химии, 10, 2515, 1967.
2. G. Henrici-Olive, S. Olive, Advances Polymer Sci., 6, 421, 1969.
3. Э. А. Фушман, Диссертация, 1966.
4. Г. П. Белов, Диссертация, 1969.
5. Э. А. Григорян, Диссертация, 1969.
6. J. D. Rubin, R. E. Wiman, Makromolek. Chem., 94, 160, 1966.
7. J. D. Rubin, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1119, 1967.
8. П. Е. Матковский, Г. П. Белов, Л. Н. Руссиян, А. П. Лисицкая, Ю. В. Киссин, Т. И. Соловьева, А. А. Брикенштейн, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., А12, 2286, 1970.
9. J. Willbourn, J. Polymer Sci., 34, 569, 1959.
10. Г. П. Белов, В. И. Кузнецов, Т. И. Соловьева, Н. М. Чирков, С. С. Иванчев, Makromolek. Chem., 140, 213, 1970.
11. И. Н. Мешкова, Г. М. Бакова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1522, 1961.
12. T. P. Wilson, G. F. Hurley, J. Polymer Sci., C1, 281, 1963.
13. Г. П. Белов, В. Н. Белова, Л. Н. Распопов, Ю. В. Киссин, Х.-М. А. Брикенштейн, Н. М. Чирков, Polymer J., 3, 681, 1972.