

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1974

УДК 541.64 : 547 (313.2+25)

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА СИСТЕМЕ $(C_5H_5)_2TiEtCl - EtAlCl_2$

Э. А. Фумман, Л. Ф. Борисова, Е. И. Визен,  
Н. М. Чирков

Изучена кинетика полимеризации этилена на системе  $(C_5H_5)_2TiEtCl - EtAlCl_2$ , в которой катализитически-активным является комплекс  $(C_5H_5)_2 \cdot TiEtCl \cdot EtAlCl_2$ . При эквимольных отношениях  $Ti : Al$  гибель активных центров обусловлена реакцией восстановления титана. Избыточный  $EtAlCl_2$  действует как агент обрыва и передачи цепи, так как в этом случае в системе протекает реакция dealкилирования титана.

Как известно, в случае комплексных катализаторов Циглера – Натта при взаимодействии между компонентами катализатора образуются органические соединения переходных металлов с  $\sigma$ -связью металл – углерод и катализитически активный центр формируется с участием такого рода алкильных производных [1, 2]. В связи с этим несомненный интерес представляет изучение системы, состоящей из приготовленного заранее алкилированного титаноцена  $(C_5H_5)_2TiEtCl$  в сочетании с  $EtAlCl_2$ .

Кинетика полимеризации этилена на этой системе исследована в работах [3–5]. Однако экспериментальные результаты, описанные в этих работах, в значительной степени противоречат друг другу. По мнению Хенрики-Оливе и Оливе [3], активным в полимеризации является равномольный комплекс  $Ti_1 \cdot Al_1$  (I), а образование комплекса с отношением  $Al : Ti = 2$  (II) приводит к дезактивации катализитической системы; Мейер и Райхерт [4, 5] считают, что катализитически активный комплекс образуется при действии избытка алюминийалкила на первый комплекс I. Существенный недостаток работ [3–5] заключается в том, что в них отсутствуют данные о степени полимеризации полиэтилена (ПЭ), которые позволили бы оценить возможное участие в катализе потенциально активных центров.

Цель настоящей работы – изучение природы основных актов полимеризации этилена на системе  $(C_5H_5)_2TiEtCl - EtAlCl_2$ .

#### Методика эксперимента

Кинетику полимеризации изучали по методике [6]. Очистку бензола и гептана проводили по методике, описанной в [7].  $(C_5H_5)_2TiEtCl$  получали по методу [1].  $EtAlCl_2$  синтезировали из  $Et_3Al$  и  $AlCl_3$ .

Полученный в процессе полимеризации полимер осаждали этанолом и отмывали при кипячении 10%-ным раствором  $HCl$  в спирте. Сушку образцов проводили в вакууме при  $60^\circ$ .

Характеристическую вязкость ПЭ определяли при  $130^\circ$  в тетралине. Для расчета средневязкостного молекулярного веса использовали формулу [8]

$$[\eta] = 5,1 \cdot 10^{-4} M_v^{0,725}$$

Фракционирование образцов ПЭ проводили двумя методами: элюированием на стеклянной колонке в градиенте растворителя (этилбензол – целлозольв) при  $120^\circ$  и методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на хроматографе системы Waters-Associates, модель GPC-200, при  $135^\circ$  в  $\sigma$ -дихлорбензоле. Колонки, заполненные полистирольным гелем, составляли набор:  $3,5 \cdot 10^2 - 7 \cdot 10^2$ ;  $5 \cdot 10^3 - 1,5 \cdot 10^4$ ;  $5 \cdot 10^4 - 1,5 \cdot 10^5$  и  $7 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^6$  А. Скорость элюирования растворителя составляла 1 мл/мин, концентрация ПЭ в пробах – 0,1%. Расчет средних молекулярных весов проводили по данным ГПХ с учетом приборного уширения [9] по универсальной калибровочной кривой, предложенной в работе [10], и методом суммирования при фракционировании на

колонке. Оба метода фракционирования давали достаточно близкие значения молекулярных весов.

Для определения методом ИК-спектроскопии двойных связей \* в образцах прессование при комнатной температуре готовили пленки толщиной 0,4 м.м.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена типичная кинетическая кривая полимеризации этилена в бензole на катализаторе, образованном смешением эквимольных количеств  $(C_5H_5)_2TiEtCl$  и  $EtAlCl_2$ . Можно видеть, что в начальный момент скорость полимеризации  $w$  максимальна и затем активность системы падает. Линейная зависимость  $1/w$  от времени (кривая 2) свидетельству-

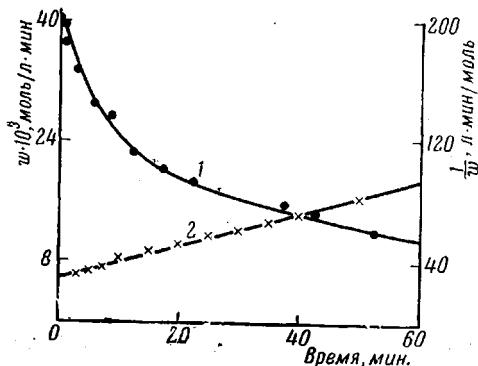


Рис. 1

Рис. 1. Кинетическая кривая полимеризации этилена (1) и ее анаморфоза (2) при  $[Ti]=1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $Al : Ti=1$ ; бензол,  $20^\circ$

Рис. 2. Анаморфозы кинетических кривых полимеризации этилена при  $[Ti]_0 \cdot 10^3 = 0,24$  (1); 1,2 (2) и 2,4 моль/л (3) (а) и зависимость  $w_0$  от концентрации титаноцена (б);  $Al : Ti=1,5$ ; бензол,  $20^\circ$

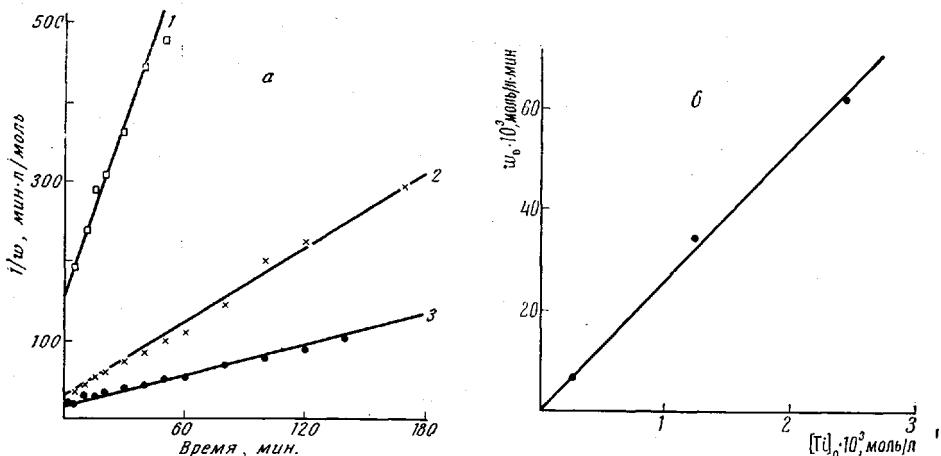


Рис. 2

ет о том, что гибель активных центров в ходе превращения описывается кинетическим законом реакции второго порядка.

Как видно из рис. 2, а, во всех случаях второй порядок реакции гибели активных центров выполняется до высоких глубин превращения. Экстраполяция к нулевому времени позволяет получить величину начальной скорости полимеризации  $w_0$ , которая пропорциональна исходной концентрации титана (рис. 2, б). Это согласуется с данными работы [3], полученными для более высоких концентраций титана. Отсутствие индукционных периодов, пропорциональность между  $w_0$  и  $[Ti]_0$ , а также тот факт, что эффективность катализатора в этих случаях близка к единице (таблица), позволяют предположить, что начальное число активных центров роста

\* Анализ двойных связей методом ИК-спектроскопии проведен Ю. В. Киссиным.

**Полимеризация этилена на системе  $(C_5H_5)_2TiEtCl - EtAlCl_2$**   
 $([C_2H_4] = 7,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л)

[Ti] $\cdot 10^3$ , моль/л	[Al] $\cdot 10^3$ , моль/л	Al : Ti	Растворитель	T, °C	[η], дж/с	$\overline{M}_v \cdot 10^{-3}$	ГПХ			Эффек- тивность катализа- тора	Число двойных связей на 1000 атомов С		Количест- во цепей с двойны- ми связя- ми, %	$k_0/k_D [C_2H_4]^*$ , л/моль
							$\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$		—CH=CH <sub>2</sub>	>C=CH <sub>2</sub>		
0,24	0,36	1,5	Бензол	20	2,10	95	140	21	6,6	2,2	0,17	0,09	40	8,0
1,20	1,80	1,5	»	20	1,70	72	103	25	4,2	1,45	0,20	0,15	62	1,4
2,40	3,60	1,5	»	20	1,28	48	76	18	4,3	2,10	0,25	0,19	55	0,7
1,20	1,80	1,5	»	7,5	1,96	89	98	19	5,1	1,70	—	—	—	1,3
1,2	12,0	10,0	Бензол — гептан (98 : 2)	20	0,06	0,7	130	26	5,0 **	2 ***	6,0	0,31	1,5	—
1,2	1,8	1,5		20	1,25	46	62	10	6,2	1,3	0,27	0,19	—	4,9
1,2	1,2	1,0		20	0,62	18	—	—	—	—	0,41	0,27	—	—
1,2	1,8	1,5	Гептан	20	0,68	20	13	8	1,6	0,74	0,36	0,23	33	—
1,2	3,6	3,0	Гептан	20	0,52	14	—	—	—	—	—	—	—	—

\*  $k_0$  — константа обрыва.

\*\* Результаты получены при фракционировании на колонне в градиенте растворителя.

\*\*\* Принято минимально возможное МВР для нестационарного процесса.

равно  $[Ti]_0$ . Таким образом,

$$w_0 = k_p [Ti]_0 [C_2H_4],$$

где  $k_p$  — константа роста полимерной цепи, равная при  $20^\circ$   $6,4 \text{ л/моль\cdotсек}$ .

Следует отметить, что в работе [3] было получено значение  $k_p = 2 \text{ л/моль\cdotсек}$  при  $0^\circ$ . Принимая во внимание, что обычные энергии активации реакции роста полимерной цепи при полимеризации на циглеровских катализаторах составляют величину  $\sim 10 \text{ ккал/моль}$ , можно считать, что значения констант роста, полученные авторами [3] и нами, достаточно хорошо согласуются между собой.

Для выяснения вопроса о влиянии избытка алюминийалкила был проведен ряд опытов, в которых концентрацию титаноцена поддерживали постоянной, а концентрацию  $EtAlCl_2$  меняли от  $1,2 \cdot 10^{-3}$  до  $12 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ . Из рис. 3 видно, что все кинетические кривые спрямляются в координатах  $1/w$  — время, причем скорость дезактивации возрастает с увеличением концентрации избыточного  $EtAlCl_2$ .

В работе [3] отмечено, что катализическая система при  $Al : Ti = 10$  практически неактивна. Наши данные опровергают этот вывод. Начальная скорость полимеризации не зависит от отношения  $Al : Ti$  (все аноморфозы сходятся в одной точке на оси ординат), однако при больших отношениях падение активности происходит очень быстро. Как видно из рис. 3, уже через 5 мин. после начала полимеризации активность системы при  $Al : Ti = 10$  падает в  $\sim 20$  раз. Таким образом, если не проводить измерения сразу после смешивания компонент катализатора, система, действительно, кажется неактивной.

Следует отметить, что наши данные в значительной степени противоречат данным Райхерта и Мейера [4, 5]. Хотя эти авторы также отмечают дезактивирующее действие  $EtAlCl_2$ , но в их работах начальная скорость и весь характер кинетических кривых значительно меняются при увеличении отношения  $Al : Ti$ . В частности, при эквимольном отношении скорость полимеризации крайне мала [4]. Свои результаты авторы [4, 5] объясняют существованием равновесия  $I + Al_{1,16} \rightleftharpoons C^*$  (активный центр).

Исходя из данных, представленных на рис. 1—3, можно утверждать, что активный комплекс формируется уже при эквимольном отношении компонентов и дальнейшее увеличение этого отношения не приводит к появлению новых активных центров полимеризации.

Вместе с тем избыточный  $EtAlCl_2$  принимает активное участие в актах ограничения роста полимерной цепи. Как видно из таблицы, увеличение концентрации  $EtAlCl_2$  приводит к резкому снижению молекулярного веса ПЭ.

Как известно, одним из методов, дающих наиболее полное представление о процессах, протекающих в катализической системе на основе титаноцена, являются спектры поглощения в видимой области [1].

На рис. 4, а показан спектр, полученный в условиях, аналогичных тем, при которых проводили полимеризацию при  $Al : Ti = 1$  (кривая 1, рис. 1), но в отсутствие мономера.

Сравнивая этот спектр с данными [1], можно заключить, что при смешении компонентов катализатора образуется равномольный комплекс  $(C_2H_4)_2TiEtCl \cdot AlEtCl_2$ , и наблюдаемые изменения в спектре связаны с восстановлением титана и образованием комплекса трехвалентного титана  $(C_2H_4)_2TiCl \cdot EtAlCl_2$  (III).

Характерно, что в присутствии этилена вид спектра сохраняется, но резко увеличивается скорость восстановления (рис. 5). Условия, при которых снимали спектр были таковы, что в ходе превращения не наблюдалось выпадения полимера в осадок (давление этилена  $\sim 50 \text{ тор}$ , без подпитки мономером).

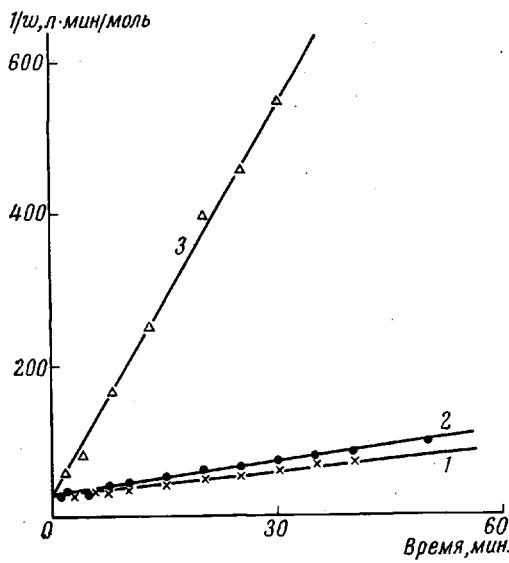


Рис. 3

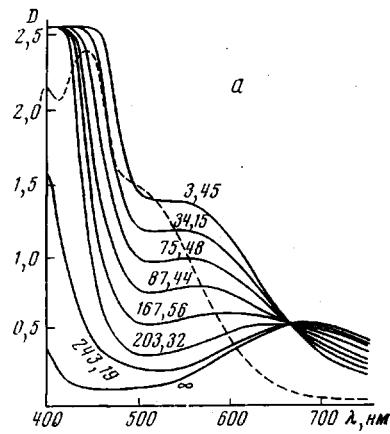


Рис. 4

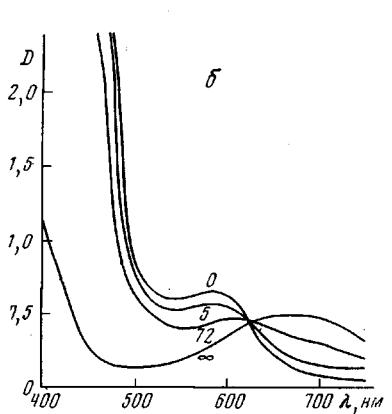


Рис. 4

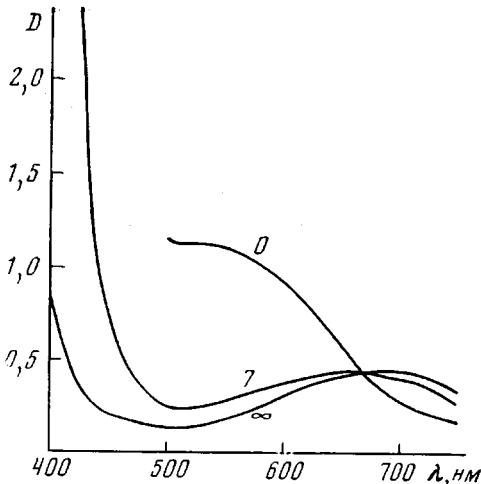


Рис. 5

Рис. 3. Анаморфозы кинетических кривых при  $\text{Al} : \text{Ti} = 1$  (1); 1,5 (2) и 10 (3);  $[\text{Ti}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л; бензол,  $20^\circ$

Рис. 4. Изменение спектров поглощения систем  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiEtCl}-\text{EtAlCl}_2$  (а, б) и  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2-\text{EtAlCl}_2$  (в) в бензоле при  $21,5^\circ$ ;  $[\text{Ti}] \cdot 10^3 = 6,7$  (а) и  $1,2$  моль/л (б, в);  $\text{Al} : \text{Ti} = 1$  (а, в) и 5 (б); длина кюветы 1 (а); 4,4 (б); 6,1 см (в):

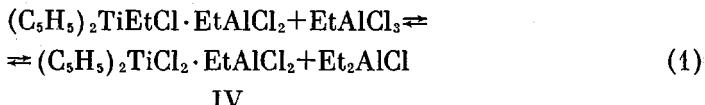
а: пунктир — спектр  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiEtCl}$  в бензоле при концентрации 0,006 моль/л; цифры у кривых — время в минутах (а) и часах (б, в), прошедшее после смешения компонентов катализатора

Рис. 5. Изменение спектра поглощения системы  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiEtCl}-\text{EtAlCl}_2$  в бензоле в присутствии этилена при  $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 50$  тор. Цифры на кривых — время (мин.), прошедшее после смешения компонентов катализатора

Таким образом, можно считать, что при отношении  $\text{Al} : \text{Ti} \approx 1$  падение активности системы связано с протекающей в ней реакцией восстановления титана и образованием неактивного комплекса III.

Из рис. 4, б видно, что спектр при избытке  $\text{EtAlCl}_2$  значительно отличается от спектра, полученного при смешении эквимольных количеств  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiEtCl}$  и  $\text{EtAlCl}_2$ : уменьшается поглощение в области 520–670 нм, максимум сдвигается в более длинноволновую область, изобистическая точка (нечеткая) перемещается на длину волн 620 нм.

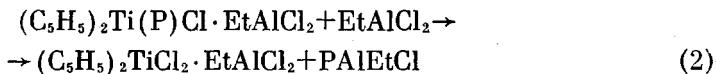
Характерно, что этот спектр практически полностью совпадает со спектром, полученным при смешивании эквимольных количеств  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  и  $\text{EtAlCl}_2$ , когда в системе образуется комплекс  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 \cdot \text{EtAlCl}_2$  (IV) (рис. 4, в). Из сравнения рис. 4, б и 4, в следует, что в присутствии избытка  $\text{EtAlCl}_2$  идет реакция деалкилирования титана



Поскольку титан, находящийся в комплексе IV, не восстанавливается, то реакция (1) должна приводить к уменьшению скорости процесса восстановления. Действительно, при избытке  $\text{EtAlCl}_2$  скорость восстановления титана значительно уменьшается: при  $\text{Al} : \text{Ti} = 1$  50% титана восстанавливается за 100 мин., в случае  $\text{Al} : \text{Ti} = 5$  период времени, необходимый для такого же превращения, превышает 3 суток.

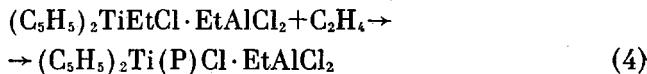
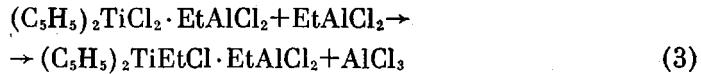
Наличием процессов деалкилирования титана в присутствии свободного  $\text{EtAlCl}_2$  можно объяснить наблюдаемый в работе [3] факт, что падение каталитической активности системы происходит быстрее, чем накопление трехвалентного титана.

При полимеризации может протекать следующая реакция, которая приводит к прекращению роста полимерной цепи (Р):



Цепочки, связанные с алюминием, при взаимодействии со спиртом, добавляемым в систему для осаждения полимера, превращаются в насыщенные макромолекулы. Анализ двойных связей показал, что при низких отношениях  $\text{Al} : \text{Ti}$  число молекул в полимере, содержащих двойные связи, составляет  $\sim 50\%$ ; при больших отношениях ( $\text{Al} : \text{Ti} = 10$ ) в образце практически отсутствуют ненасыщенные цепи (таблица).

Получающееся по реакции (1) неактивное соединение IV представляет собой комплекс четырехвалентного титана, который является потенциально активным центром. Активный центр может появиться в результате реакции медленного алкилирования



При наличии таких процессов число полимерных цепочек, образованных в процессе полимеризации в расчете на одну молекулу исходного титаноцена, должно быть больше единицы. Как видно из таблицы, это в действительности имеет место.

Из сказанного выше можно заключить, что  $\text{EtAlCl}_2$  является активным агентом обрыва и передачи цепи.

Как отмечено в работах [11, 12], при исследовании кинетики полимеризации нельзя не учитывать то обстоятельство, что при достижении определенного количества полимера в растворе наблюдается выпадение его в осадок, и, таким образом, процесс протекает гетерофазно.

Влияние гетерофазности на процесс полимеризации можно проследить в нашем случае, сравнивая спектр поглощения, полученный при

$\text{Al : Ti} = 1$  в присутствии этилена (рис. 5), с кинетическими кривыми полимеризации (рис. 1, кривая 1). Видно, что в случае гомофазного процесса восстановление катализатора практически заканчивается за 10 мин., в то время как в обычной полимеризации, когда полимер выпадает в осадок почти одновременно с началом процесса, активность системы сохраняется значительно дольше. Отсюда можно заключить, что при гетерофазном протекании полимеризации уменьшается эффективная константа обрыва полимерных цепей. Это макроскопическое явление: образование новой фазы в связи с выпадением полимера в осадок приводит к тому, что процесс полимеризации не описывается обычными кинетическими зонами.

Согласно [13], в такого рода системе происходит квадратичный обрыв растущих цепей. В пользу такого

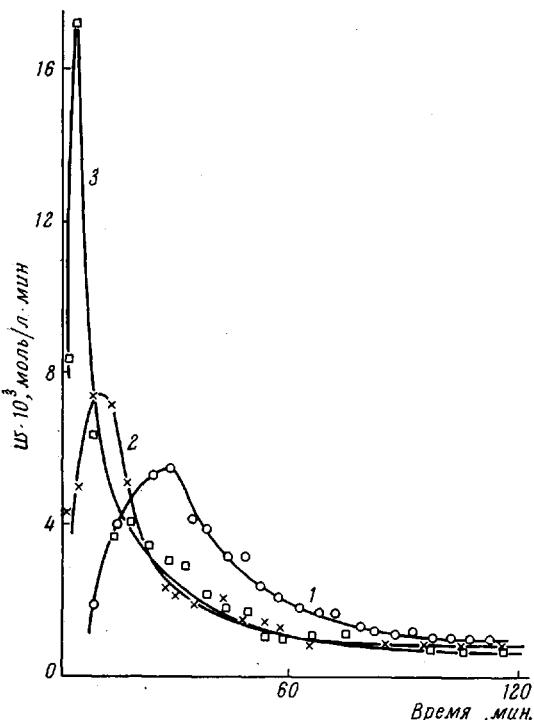
Рис. 6. Кинетические кривые полимеризации этилена в гептане при  $[\text{Ti}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $\text{Al : Ti} = 1$  (1); 1,5 (2) и 3 (3)

механизма должно было бы свидетельствовать спрямление кинетических кривых в координатах  $1/w$  — время.

Однако при бимолекулярном обрыве трансформация кинетических кривых, полученных при различных концентрациях титана, в этих координатах должна была бы дать семейство параллельных прямых, так как  $\text{tg } \alpha = k_o/k_p [\text{C}_2\text{H}_4]$ . Из рис. 2, а видно, что обработка кривых в этих координатах дает «веер» прямых, тангенсы угла наклона которых обратно пропорциональны начальной концентрации титаноцена (таблица). Подобная антибатная зависимость между найденной графически константой скорости обрыва по закону реакции второго порядка и начальной концентрацией катализатора отмечена ранее в [14] в случае гетерогенной системы  $\text{TiCl}_4 - \text{Et}_2\text{Zn}$ , а также в [13] при изучении полимеризации на системе  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - \text{Et}_2\text{AlCl}$ .

Исследование, проведенное нами, показало, что среднечисленный молекулярный вес ПЭ практически не меняется при изменении начальной концентрации катализатора, в то время как при обычном бимолекулярном механизме обрыва должна была бы наблюдаваться обратно пропорциональная зависимость между ними.

Нами исследована также полимеризация этилена в среде гептана. Следует отметить, что в то время как комплекс I хорошо растворим в бензоле, он практически нерастворим в гептане.



Из рис. 6 видно, что на кинетических кривых полимеризации в гептане наблюдается индукционный период. Время достижения максимальной скорости уменьшается при увеличении отношения Al : Ti. Наличие в случае гептана индукционных периодов пока трудно объяснить однозначно. Не исключено, что это связано с гетерогенностью системы; избыток EtAlCl<sub>2</sub> способствует растворению каталитического комплекса. Из данных таблицы видно, что и в случае гептана эффективность катализатора близка к единице.

Авторы выражают благодарность В. В. Америк за снятие гель-хроматограмм образцов ПЭ.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию:  
3 VIII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Long, D. Breslow, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1953, 1960.
2. Л. П. Степановик, А. К. Шилова, А. Е. Шилов, Докл. АН СССР, 148, 422, 1963.
3. G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Advances Polymer Sci., 6, 421 1969.
4. K. H. Reichert, K. Meyer, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 232, 711, 1969.
5. K. Meyer, K. H. Reichert, Angew. Makromolek. Chem., 12, 175, 1970.
6. И. Н. Мешкова, Г. М. Бакова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1516, 1961.
7. А. Вайсбергер, Э. Прескауэр, Дж. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
8. L. Tung, J. Polymer Sci., 24, 333, 1957.
9. A. E. Hamielec, W. H. Ray, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1319, 1969.
10. M. Coll, D. K. Gilding, J. Polymer Sci., 8, A-2, 89, 1970.
11. Э. А. Фушман, Диссертация, 1967.
12. K. H. Reichert, E. Shubert, Makromolek. Chem., 123, 58, 1969.
13. J. Chien, J. Amer. Chem. Soc., 81, 86, 1959.
14. Z. Reich, A. Schindler, Polymerisation by Organometallic Compounds, 1966, p. 321.