

УДК 541.64:547 (313.2+25)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ АЛКОКСИ- (АРОКСИ)ТИТАНТРИХЛОРИДОВ И ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ

Ю. А. Санголов, А. И. Ильясова, Е. С. Минскер

При полимеризации этилена в присутствии катализитических систем алкоокси(арокси)титантрихлорид — триизобутилалюминий эффект введения RO-группы в соединение Ti^{4+} проявляется в быстрой стабилизации активных центров, сопровождающейся появлением длительного периода стационарной полимеризации мономера с простыми кинетическими закономерностями: $w_n = k_p \cdot [катализатор] \cdot [C_2H_4]$. Катализитическая активность систем зависит от природы RO-заместителя в $ROTiCl_3$: $n\text{-BrC}_6H_5O > C_6H_5O > C_{12}H_{25}O > C_4H_9O$. Катализитические системы $ROTiCl_3 - R_3Al$ характеризуются рядом особенностей, позволяющих сделать заключение о роли RO-группы как «микроносителя» активных центров.

Катализитические системы Циглера — Натта на основе галогенидов титана по характеру возбуждаемой полимеризации α -олефинов разделяются на нестационарные и стационарные. Стационарность действия катализитических систем обусловлена эффектом гетерогенного носителя активных центров (АЦ), причем в качестве носителя, как правило, используются твердые минералы с развитой поверхностью [1] и реже — органические вещества, например полимеры [2]. Роль носителя выполняет также кристаллическая решетка катализатора (γ - или α -модификации $TiCl_3$). Для всех перечисленных типов стационарных катализаторов характерна первоначальная «жесткая» фиксация АЦ на носителе.

Представляется интересным поиск других путей, позволяющих осуществлять полимеризацию с постоянной скоростью. В частности, заслуживают внимания катализитические системы, в случае которых появление стационарного участка полимеризации не связано с традиционным присутствием твердого носителя. В настоящей работе на примере полимеризации этилена представлены сведения о каталитической активности подобного типа систем, состоящих из алкоокси(арокси)титантрихлоридов — $ROTiCl_3$ и триизобутилалюминия (ТИБА) и проведено их сравнение с типичными катализаторами на носителях. За исключением одного упоминания в работе [3] исследования в этой области отсутствуют.

Этилен с содержанием основного вещества 99,99% дополнительно осушали при пропускании через колонки с KOH , Al_2O_3 и молекулярными ситами 4А. n -Гептан марки «эталонный» очищали согласно методике [4]. ТИБА перегоняли в вакууме (т. кип. $47^{\circ}/1\ torr$). n -Бутокситантрихлорид (т. пл. $64-66^{\circ}$) и n -додецилокситантрихлорид (т. пл. $40-42^{\circ}$) получали по методике [5], а фенокси- и n -бромфенокситантрихлориды (т. пл. $106-107$ и $110-111^{\circ}$ соответственно) синтезировали, как указано в [6]. Содержание Ti^{3+} и Ti^{2+} в катализитическом комплексе определяли согласно [7]. Спектры ЭПР комплексов снимали на спектрометре ER-9.

Кинетику полимеризации изучали на вакуумной установке из стекла по методике [8].

Молекулярную массу полиэтилена рассчитывали по соотношению $[\eta] = 5,1 \cdot 10^{-4} M_w^{0.725}$ ($[\eta]$ — характеристическая вязкость образцов полимера в тетралине при 130°).

На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации на катализитических системах алкоокси(арокси)титантрихлорид — ТИБА. В отличие от нестационарной системы $TiCl_4$ — ТИБА (кривая 5) на кривых 1—4 можно выделить два характерных участка: начальный, непродолжительный по времени участок нестационарной полимеризации, не зависящий от длины и природы RO-заместителя при атоме Ti^{4+} , и участок, характеризующийся

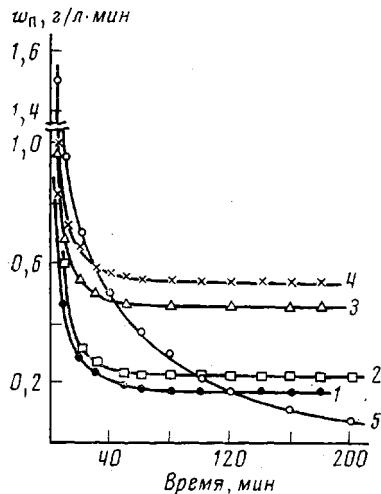


Рис. 1

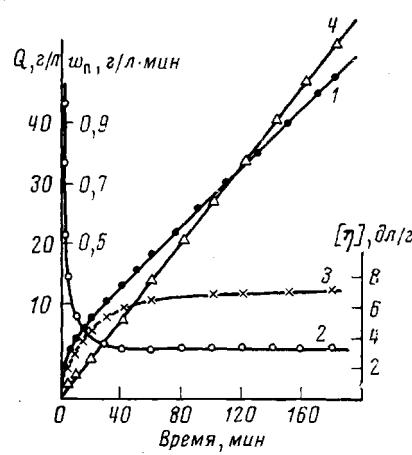


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации во времени для катализитических систем $ROTiCl_3$ — ТИБА (1—4) и $TiCl_4$ — ТИБА (5):

$R=C_2H_5$ (1), $C_{12}H_{25}$ (2), C_6H_5 (3), $n-BrC_6H_4$ (4), $[ROTiCl_3]=7,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л; ТИБА: $ROTiCl_3=3$, рм — давление паров мономера — 500 тор, 100 мл гептана, 20° и $[TiCl_4]=5,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Рис. 2. Зависимость выхода полимера без (1) и с выдержкой катализатора в отсутствие мономера 30 мин. при 20° (4), скорости полимеризации (2) и характеристической вязкости полимера (3) от времени при 20° ; $[C_{12}H_{25}OTiCl_3]=5,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; ТИБА: $C_{12}H_{25}OTiCl_3=3$, $P_m=500$ тор

длительным периодом полимеризации с постоянной скоростью благодаря стационарной концентрации АЦ и простыми кинетическими закономерностями: $w_n=k_p[ROTiCl_3][C_2H_4]$ и $E_a=4-6$ ккал/моль.

Характерно, что если компоненты катализитической системы $ROTiCl_3$ — ТИБА смешать и подвергнуть экспозиции (30 мин., 20°) в отсутствие мономера, то полимеризация уже с самого начала протекает стационарно (рис. 2, кривая 4), причем скорость полимеризации и молекулярная масса полимера выше, чем в случае полимеризации на этих же катализитических системах, но без временной выдержки ($w_n=0,21$ и $0,16$ г/л·мин; $[\eta]=9,2$ и $7,1$ дл/г соответственно).

При полимеризации в присутствии катализаторов Циглера — Натта обратная степень полимеризации ($1/P_v$) связана с числом n АЦ при учете изменения скорости полимеризации w_n и выхода полученного продукта Q во времени соотношением [9]

$$\frac{1}{P_v} = \frac{1}{k_p c_m \alpha} \left(\frac{w_n}{Q} \right) + \frac{\sum k_i c_i}{k_p c_m \alpha}, \quad (1)$$

где k_p — константа скорости роста цепи, k_i — константа скорости i -го процесса передачи цепи, c_m — концентрация мономера, c_i — концентрация переносчика цепи, α — индекс полидисперсности полимера;

$$w_n/k_p c_m = n$$

Из наклона прямой (рис. 3) зависимости $1/\bar{P}_v$ от w/Q по данным рис. 2 найдено $\alpha \cdot k_p = 33,6 \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$. Принимая значение ширины ММР = 10 для ПЭ, полученного на катализитической системе $C_{12}H_{25}OTiCl_3$ (ММР = 5–20 [10]), получаем $k_p = 3,3 \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$ при 20° .

Скорость полимеризации в начальный момент времени $t=0$ для этой системы, оцененная из зависимости $Q=f(t)$, соответствует $w_0=2,03 \text{ г}/\text{л} \cdot \text{мин}$. Концентрация АЦ в начальный момент полимеризации, рассчитанная из выражения $w_0=k_p c_m n_0$, соответствует $n_0=4,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{l}$, т. е. близ-

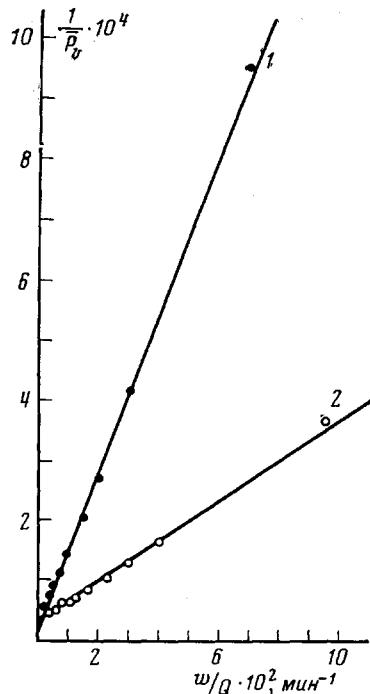


Рис. 3

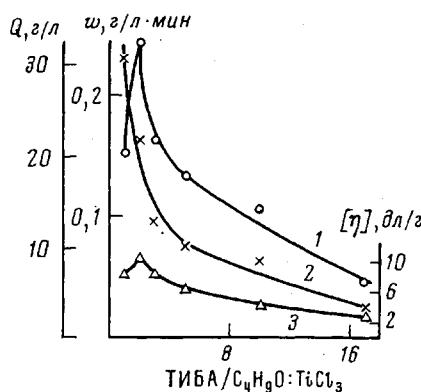


Рис. 4

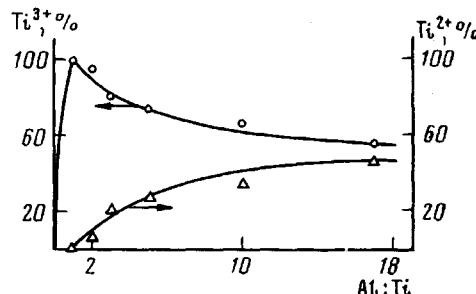


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость $1/\bar{P}_v$ от w/Q для катализитических систем $C_4H_9OTiCl_3$ – ТИБА (1) и $C_{12}H_{25}OTiCl_3$ – ТИБА (2); $[ROTiCl_3]=7,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{l}$; ТИБА : $ROTiCl_3=3$; $P_m=500 \text{ tor}, 20^\circ$.

Рис. 4. Зависимость выхода полимера (1), скорости полимеризации (2) и характеристической вязкости (3) от мольного соотношения ТИБА : $C_4H_9OTiCl_3$ при 20° ; $[C_4H_9OTiCl_3]=4,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{l}$; $c_m=0,078 \text{ моль}/\text{l}$, 3 часа, 20° .

Рис. 5. Изменение валентного состояния атома титана в катализитическом комплексе $C_4H_9OTiCl_3$ – ТИБА от мольного соотношения компонентов Al : Ti; время реакции 30 мин, 20° .

ка к исходной концентрации $C_{12}H_{25}OTiCl_3=5,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{l}$. Это свидетельствует о быстром инициировании полимеризации, характерном для нестационарных катализаторов.

Вычисленные аналогичным образом значения кинетических параметров для полимеризации в присутствии $ROTiCl_3$ – ТИБА приведены ниже.

Соединение Ti	$C_4H_9OTiCl_3$	$C_{12}H_{25}OTiCl_3$	$C_6H_5OTiCl_3$	$n-BrC_6H_5OTiCl_3$
$c \cdot 10^3, \text{ моль}/\text{l}$	7,9	5,5	6,9	7,6
$w_0, \text{ г}/\text{l} \cdot \text{мин}$	1,59	2,03	3,35	5,25
$k_p, \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$	1,5	3,3	3,7	5,2
$n_0 \cdot 10^3, \text{ моль}/\text{l}$	7,2	4,6	—	—
$w_{ct}, \text{ г}/\text{l} \cdot \text{мин}$	0,17	0,23	0,46	0,54

Из приведенных данных видно, что за исключением n_0 кинетические параметры полимеризации зависят от природы соединения титана. В ходе полимеризации содержание АЦ существенно снижается и на стационарном участке доля АЦ составляет $\sim 5\text{--}6\%$ исходного содержания ROTiCl_3 , но и это значение в несколько раз превышает концентрацию АЦ в случае типичных катализитических систем Циглера – Натта [10], хотя и меньше доли АЦ для нанесенных катализаторов на основе TiCl_3 [1].

Незначительное увеличение характеристической вязкости ПЭ на стационарном участке полимеризации при одновременном росте выхода полимера (рис. 2) свидетельствует о том, что АЦ работают катализитически, т. е. на один АЦ приходится более одной полимерной цепи. Изменения числа АЦ и полимерных цепей m во времени для полимеризации в присутствии $\text{C}_4\text{H}_{25}\text{OTiCl}_3$ – ТИБА приведены ниже.

Время, мин.	2	10	20	30	40	60	100	120	150	180
$n = \frac{w_t}{k_p c_m} \cdot 10^3$	1,75	0,60	0,46	0,39	0,356	0,356	0,356	0,356	0,356	0,356
$m = \frac{Q\alpha}{M_v} \cdot 10^3$	1,026	0,302	0,334	0,312	0,303	0,337	0,455	0,501	0,576	0,655
m/n	0,58	0,65	0,72	0,80	0,85	0,94	1,30	1,41	1,62	1,84

Соотношение ТИБА : ROTiCl_3 оказывает специфическое влияние на выход полимера и скорость полимеризации. Максимальный выход полимера наблюдается при соотношении ТИБА : $\text{C}_4\text{H}_9\text{OTiCl}_3 = 2$ (рис. 4, кривая 1). Изменение $[\eta]$ симбатно изменению выхода за 3 часа (рис. 4, кривая 3). Однако скорость полимеризации на стационарном участке максимальна при соотношении ТИБА : $\text{C}_4\text{H}_9\text{OTiCl}_3 = 1$ и уменьшается при увеличении этого соотношения (кривая 2). Таким образом, системы на основе ROTiCl_3 чувствительны уже к небольшим изменениям в соотношении Al/Ti , чем существенно отличаются от известных типов стационарных катализитических систем и, в особенности, от нанесенных на минеральные носители катализаторов, для которых используется заметный избыток восстановителя [1, 11].

Изложенное выше можно объяснить увеличением скорости восстановления Ti^{4+} при замене в TiCl_4 одного или двух атомов хлора на алкоксигруппу [3, 12]. Действительно, как видно из рис. 5, даже при соотношении $\text{Al} : \text{Ti} = 2$ в системе появляется Ti^{2+} , содержание которого увеличивается при $\text{Al} : \text{Ti} > 2$. Отсюда понятно снижение катализитической активности системы с увеличением концентрации ТИБА. Что касается реакций ограничения роста цепи (передача на ТИБА, на мономер, спонтанный обрыв), то их относительный вклад оценен с помощью развернутой формы уравнения (1) представленной ниже.

$$\frac{1}{P_v} = \frac{1}{\alpha k_p c_m} \cdot \frac{w}{Q} + \frac{k_{\text{сп}}}{k_p c_m \alpha} + \frac{k_m}{\alpha k_p} + \frac{k_n [\text{ТИБА}]}{\alpha k_p c_m}, \quad (2)$$

где $k_{\text{сп}}$ – константа спонтанного обрыва, k_m – константа передачи цепи на мономер, k_n – константа передачи цепи на ТИБА. Рассчитанные по уравнению (2) графическим методом (рис. 6) константы ограничения роста цепи для полимеризации в присутствии $\text{C}_4\text{H}_9\text{OTiCl}_3$ – ТИБА оказались равными: $k_n = 2,07 \cdot 10^{-3}$ и $k_m = 5,44 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек; $k_{\text{сп}} = 2,54 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$, т. е. обрыв на ТИБА играет определяющую роль в регулировании молекулярной массы полимера.

В целом катализитическим системам ROTiCl_3 – ТИБА свойственны как признаки катализаторов стационарной полимеризации, так и специфические отличия от них. Общим для всех указанных систем является соблюде-

ние простых кинетических закономерностей на стационарном участке кри-вой полимеризации и катализический характер процесса. Для α - и γ -моди-фикаций $TiCl_3$, время установления постоянной скорости полимеризации и ее значение определяются степенью дисперсности частиц катализатора [10], а для «нанесенных» титановых катализаторов — природой и разме-ром поверхности носителя [1, 11]. В случае $ROTiCl_3$ — ТИБА решающее влияние на значение стационарной скорости полимеризации оказывает размер и химическое строение RO-радикала. Например, увеличение актив-ности $C_{12}H_{25}OTiCl_3$ — ТИБА по сравнению с $C_4H_9OTiCl_3$ — ТИБА можно объяснить изменением физического состояния катализатора. С другой сто-роны, более низкая активность алкооксипроизводных галогенидов титана в сравнении с его фенокси производными (рис. 1), вероятнее всего, связана с возрастанием электронного дефицита атома титана в последних благода-

ря $p-\pi$ -сопряжению неподеленной пары кислорода с фенильным ядром. Следовательно, в общем случае изме-нение химической природы негало-идного заместителя у атома титана позволяет регулировать активность катализаторов типа $ROTiCl_3$ — ТИБА, что имеет аналогию с эффектом при-роды носителя в «нанесенных» ката-лизаторах. Эти два типа систем име-ют сходство и в отношении вероятно-го участия носителя в формировании активных центров. Если в «нанесен-ных» титановых катализаторах пред-полагается возможность образования кристаллической фазы $TiCl_3$, не всег-да химически связанной с носителем [1, 11], то в случае $ROTiCl_3$ — ТИБА факт обмена RO-групп между тита-ном и алюминием [12] также опреде-ляет как существование химической

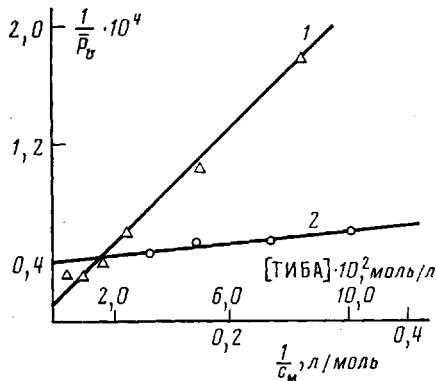


Рис. 6. Зависимость $1/\bar{F}_v$ от концентра-ции ТИБА (1) и этилена (2) для ката-литических систем $C_4H_9OTiCl_3$ — ТИБА; $[C_4H_9OTiCl_3]=4,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; ТИБА: $: C_4H_9OTiCl_3=3$; $c_m=0,078$ моль/л, 20° , 3 часа

связи RO-группы с АЦ, так и ее отсутствие. Далее, сходство сигналов ЭПР, характеризующих парамагнитные дефекты β -модификации $TiCl_3$ и продукта восстановления $ROTiCl_3$, с одной стороны, и β - $TiCl_3$ и нанесен-ных титановых катализаторов — с другой, свидетельствуют об однотипнос-ти кристаллических фаз катализатора. Так, в ЭПР-спектре продукта вос-становления $C_4H_9OTiCl_3$ наблюдается интенсивный сигнал в виде симмет-ричной линии с $g_{cp}=1,923$, что близко к среднему значению $g_{cp}=1,925$, на-блюдаемому для Ti^{3+} в β - $TiCl_3$ [13]. Аналогичная картина отмечается и для нанесенных титановых катализаторов [13].

Таким образом, катализические системы $ROTiCl_3$ — ТИБА, являясь нестационарными по природе (что проявляется в уменьшении начальной скорости и быстром инициировании полимеризации), позволяют осущест-влять стационарную полимеризацию, скорость которой зависит от природы RO-радикала, определяющего физическое состояние катализатора и реак-ционноспособность активных центров. Следовательно, RO-радикал выпол-няет функцию своеобразного «микроносителя» АЦ, и в общем случае под носителем следует понимать любой заместитель, связанный с титаном и ответственный за появление стационарного характера полимеризации в присутствии данного катализатора. В этом плане системы $ROTiCl_3$ — ТИБА близки к известным типам стационарных катализаторов с той толь-ко разницей, что в первом случае стационарность полимеризации достига-ется изменением химической природы катализатора, а во втором — связа-на с физическим влиянием твердой фазы носителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баулин, В. Н. Соколов, А. С. Семенова, Н. М. Чирков, Л. Ф. Шалаева, Высокомолек. соед., А17, 46, 1975.
 2. А. Д. Помогайло, А. П. Лисицкая, И. С. Горькова, Ф. С. Дьячковский, Докл. АН СССР, 219, 1375, 1974.
 3. Н. Maciejewska, M. Uhmiat, M. Nowakowska, Polimery, 18, 565, 1973.
 4. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
 5. А. Н. Несмиянов, Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина, Докл. АН СССР, 94, 249, 1954.
 6. Г. П. Лучинский, Ж. органич. химии, 6, 481, 1936.
 7. Е. Г. Табакова, З. В. Соловьева, Заводск. лаб., 22, 1417, 1956.
 8. А. П. Фирсов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1161, 1961.
 9. Л. П. Иванов, Ю. И. Ермаков, А. И. Гельбштейн, Высокомолек. соед., А9, 2422, 1967.
 10. Д. Оудиан, Основы химии полимеров, «Мир», 1974.
 11. В. А. Захаров, В. Н. Дружков, Е. Г. Кушнарева, Ю. И. Ермаков, Кинетика и катализ, 15, 446, 1974.
 12. Р. Н. Moyer, J. Polymer Sci., A3, 190, 1965.
 13. Н. Г. Максимов, Е. Г. Кушнарева, В. А. Захаров, В. Ф. Ануфриенко, П. А. Ждан, Ю. И. Ермаков, Кинетика и катализ, 15, 738, 1974.
-