

## СИЛОКСИТАНТРИХЛОРИДЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

**Ю. А. Санголов, А. И. Ильясова, К. С. Минскер**

Литературные данные последних лет свидетельствуют о большом внимании к соединениям кремния (силаны, силюксаны) как модификаторам катализаторов Циглера — Натта полимеризации  $\alpha$ -олефинов, в частности этилена, позволяющим эффективно влиять на их активность и свойства полимерных продуктов. Предложены различные варианты катализаторов, включающие добавление к бинарной системе органосиланов, содержащих, по крайней мере, одну связь  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  [1], аллокси- и хлорсиланов [2, 3], диорганополисилюксанов [4] и алкилтигидрополисилюксанов [5]. Указывается на важность соблюдения дозировки и порядка смешения компонентов катализитической системы, а также на химическое связывание кремнийорганических соединений полимером.

Среди многочисленных случаев использования соединений кремния в катализаторах полимеризации этилена следует выделить пентаалкилисилюксиланы (в сочетании с «нанесенной» окисью хрома) [6] — единственный пример, когда кремнийорганический фрагмент входит в состав одного из компонентов (алюминийорганической) катализитического комплекса. Возможность подобной модификации титанового компонента катализатора Циглера — Натта, предложенная в [7], ранее не рассматривалась.

В настоящей работе синтезированы несколько силюкситантрихлоридов (СТТХ): триметилисилюкси-,  $\omega$ -хлортри(диметилисилюкси)-,  $\omega$ -хлортетра(диметилисилюкси)титантрихлориды и изучена их активность в полимеризации этилена.

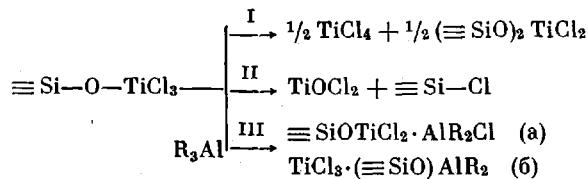
Методика проведения полимеризации, квалификация исходных веществ, порядок выделения и анализа полимеров описаны в [8].

Триметилисилюкситантрихлорид синтезировали согласно [9],  $\omega$ -хлортетра(диметилисилюкси)титантрихлорид получали теломеризацией  $\text{TiCl}_4$  и октаметилциклотетрасилюксана ( $D_4$ ) по методике [10]. Таким же путем получен и  $\omega$ -хлортри(диметилисилюкси)титантрихлорид. Их константы соответствовали табличным.

Полярографический анализ катализитического комплекса проводили как указано в [11], а химический анализ — по рекомендациям работы [12].

Константы скоростей роста цепи  $k_p$  определяли из зависимости обратной степени полимеризации ( $1/\bar{P}_v$ ) от  $w/Q$  ( $w$  — скорость полимеризации,  $Q$  — выход полимера) согласно [13]. Концентрацию активных центров СТТХ [ $A\text{Ц}$ ] рассчитывали из уравнения  $w = k_p \cdot [\text{A}\text{Ц}] \cdot [\text{этilen}]$ .

Отличительной особенностью несимметричных, т. е. содержащих различные по природе заместители, соединений титана как катализаторов полимеризации в сравнении с  $\text{TiCl}_4$  является их способность к превращению по некоторым реакционным схемам. Для СТТХ их можно представить в виде



Реакция I (диспропорционирование) в исследуемых нами условиях не имела места, так как ни при дистилляции в вакууме, ни при длительном хранении не удалось выделить  $\text{TiCl}_4$ . Реакция по направлению II, особенно характерная для трихлортитанатов с разветвленным радикалом

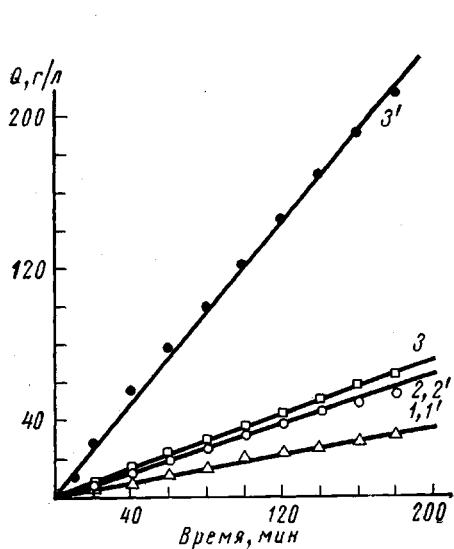


Рис. 1

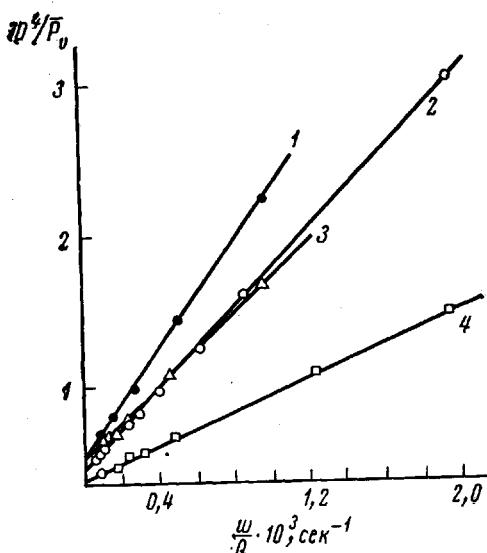


Рис. 3

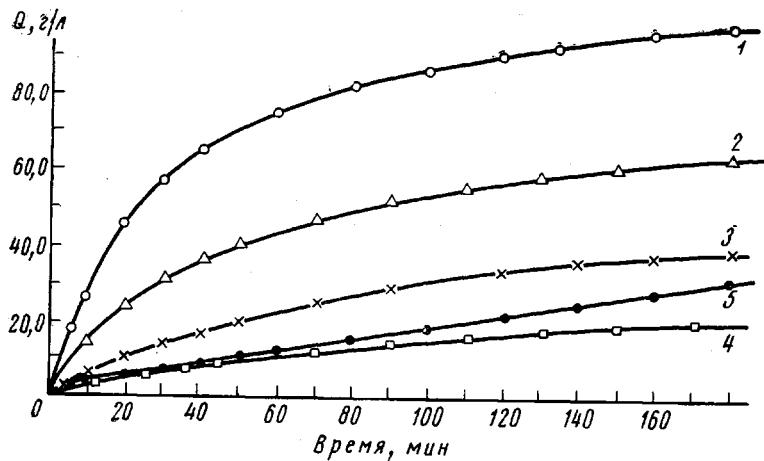


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации этилена в присутствии катализитических систем:

$\text{Cl}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4\text{TiCl}_3 + (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$  (1) и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  (2);  $\text{Cl}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4\text{TiCl}_3 + (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$  (1') и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  (2');  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOTiCl}_3 + (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$  (3) и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  (3');  $c_{\text{CTTX}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}]/[\text{CTTX}] = 3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}/[\text{CTTX}] = 30$ , гептан,  $c_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,078$  моль/л,  $20^\circ$

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации этилена в присутствии катализитических систем  $\text{TiCl}_4 + (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$  (1);  $\text{TiCl}_4 + (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al} + \text{D}_4$  с порядком загрузки  $\text{Al} - \text{Ti} - \text{D}_4$ : (2);  $\text{Al} - \text{D}_4 - \text{Ti}$ : (3);  $\text{Ti} - \text{D}_4 - \text{Al}$ : (4);  $\text{Cl}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4\text{TiCl}_3 + (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$  (5);  $c_{\text{Ti:Cl}_4} = 1 \cdot 10^{-3}$ ;  $c_{\text{CTTX}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}]/[\text{CTTX}] = 3$ ,  $[\text{D}_4]/[\text{TiCl}_4] = 1$ , гептан,  $c_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,078$  моль/л,  $20^\circ$

Рис. 3. Зависимость  $1/\bar{P}_v$  от  $w/Q$  для катализитических систем  $\text{Cl}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4\text{TiCl}_3 + (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$  (1) и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  (2);  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOTiCl}_3 + (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$  (3),  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  (4) (условия опыта см. рис. 1)

[14], не наблюдалась до  $100^\circ$ . Восстановление СТТХ алюминийалкилами (реакция III) протекало быстро, так что через 1–3 мин. после смешения компонент полярографически не обнаруживался  $\text{Ti}^{4+}$ . При этом из двух возможных направлений реакции с разрывом  $\text{Ti}-\text{Cl}$  и  $\text{Ti}-\text{O}$ -связей отмечалось преимущественно направление III, а. Количество кремния в

**Кинетические параметры полимеризации в присутствии различных СТТХ и свойства ПЭ \***

Каталитическая система	$k_p\alpha^{**}$ , л/моль·сек	[АЦ] · 10 <sup>3</sup> , моль/моль Ti	$E_a$ , ккал/моль	$[\eta]$ , дл/г	Т. разм-мягч., °С
$\text{Cl}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4\text{TiCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	96	9,3	9,6	7,0	132
$\text{Cl}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4\text{TiCl}_3 - (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$	73	6,5	—	5,7	128
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOTiCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	224	15,3	8,5	8,0	134
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOTiCl}_3 - (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$	102	9,2	—	6,5	132

\* Индекс расплава ( $\text{ИР}=0,064$  (0,032) г/10 мин) измеряли по стандартной методике с помощью экструзионного пластометра; в скобках приведено значение ИР ПЭ после экстракции силоксана бензолом; содержание Si — 0,05%.

\*\* а — ширина ММР.

отделляемой алюминийорганической части катализатора составляла ~20 % от его содержания в СТТХ.

Таким образом, введение объемного силоксанового заместителя в  $\text{TiCl}_4$  вследствие «втягивания» атома Ti в систему ( $d \rightarrow p$ )<sub>π</sub>-сопряжения между кремнием и кислородом должно приводить к стабилизации как исходного соединения титана, так и его восстановленных форм. В частности, отмечалось существенное увеличение устойчивости СТТХ к гидролизу, который в отличие от  $\text{TiCl}_4$  протекал с измеримой скоростью.

Характерной особенностью СТТХ, отличающих их от  $\text{TiCl}_4$ , является способность вести полимеризацию в стационарном режиме (рис. 1). Важно отметить, что таким свойством не обладают соответствующие тройные системы  $\text{TiCl}_4 + (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al} + \text{D}_4$  независимо от порядка смешения компонентов (рис. 2). Следовательно, лишь силоксановый заместитель в молекуле галогенида титана, способствующий, вероятно, замедлению кристаллизации соединения  $\text{Ti}^{3+}$ , вызывает стабилизацию АЦ.

Скорость стационарной полимеризации увеличивалась при переходе от три-(тетра)диметилсилокси- к trimетилсилоксирадикалу и замене  $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$  на  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  (рис. 1). При использовании  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  наблюдалось постоянство скорости с самого начала процесса и смещение оптимального соотношения Al : Ti в сторону больших концентраций алюминийалкила (30 : 1 против 3 : 1 для  $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ ).

Характеристическая вязкость ПЭ быстро изменялась в течение первого часа полимеризации и незначительно — в последующий период, что, учитывая одновременный рост выхода продукта, свидетельствует о каталитической полимеризации.

Стационарный характер полимеризации, сохранившийся при изменении концентрации мономера, СТТХ и температуры, является свойством изучаемых систем. Скорость стационарной полимеризации для всех СТТХ описывалась простым уравнением:  $w = k_p \cdot [\text{СТТХ}] \cdot [\text{этилен}]$ . Константы скорости, определенные по данным рис. 3, соответствовали изменению активности СТТХ (рис. 1).

Кинетические параметры полимеризации, а также некоторые свойства ПЭ приведены в таблице.

Как видно из таблицы, на величину  $k_p\alpha$  и [АЦ] влияли как характер заместителя у атома Ti, так и природа алюминийалкила. Последнее свидетельствует, очевидно, о биметаллическом характере АЦ катализатора.

Полимеризация в присутствии СТТХ дает одновременно метод межструктурной пластификации ПЭ остатками полисилоксанных фрагментов катализатора, на что указывает увеличение ИР (текучести) ПЭ (таблица).

Таким образом, силюксановый заместитель в СТТХ стабилизирует АЦ и в этом плане СТТХ представляют интерес в сравнительном анализе других подобных систем, в частности «нанесенных» титановых катализаторов, по аналогии с [15].

Институт химии  
Башкирского филиала АН СССР

Поступила в редакцию  
19 I 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *J. W. Bayer*, Пат. США 3558587, 1971.
2. *X. Sasaki*, Япон. пат. 18849, 1972.
3. *И. Ямадзаки*, Япон. пат. 49-5752, 1974.
4. *C. Фудзи*, Япон. пат. 49-11268, 1974.
5. *X. Окада*, Япон. пат. 49-2023, 1974.
6. *K. Ямагути*, Япон. пат. 49-9108, 1974; Япон. пат. 49-13229, 1974.
7. Авт. свид. 443863, 1974.
8. *A. Ильясова, Ю. А. Сангалов, К. С. Минскер*, Пласт. массы, 1975, № 7, 13.
9. *B. Н. Долгов, Н. Р. Орлов, М. Г. Воронков*, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1408.
10. *К. А. Андрианов, А. К. Петрашко*, Докл. АН СССР, 131, 561, 1960.
11. *А. В. Хорошин, В. С. Фихтенгольц*, Физико-химические методы исследования и анализа продуктов производства синтетического каучука, Госхимиздат, 1961.
12. *P. H. Moyer*, J. Polymer Sci., A3, 199, 1965.
13. *Л. П. Иванов, Ю. И. Ермаков, А. И. Гельбштейн*, Высокомолек. соед., A9, 2422, 1967.
14. *Г. А. Разуваев, Л. Н. Бобинова, В. С. Этлис*, Докл. АН СССР, 122, 618, 1958.
15. *D. G. H. Ballard, N. Heap, B. T. Kilbourn, R. J. Wyatt*, Makromolek. Chem., 170, 1, 1973.