

**АЛКИЛАЛЮМОКСАНЫ КАК СОКАТАЛИЗАТОРЫ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА**

**Мешкова И. Н., Ушакова Т. М., Лелюхина Ю. Л.,  
Корнеев Н. Н., Дьячковский Ф. С.**

Задачей настоящей работы было выяснение возможности использования комплексных соединений низкомолекулярных алкилалюмооксанов в качестве сокатализаторов полимеризации этилена.

Каталитические системы на основе соединений ванадия высшей валентности и алюминийалкилхлоридов, применяемые в полимеризации олефинов, обладают низкой стабильностью [4–5]. Одной из причин дезактивации ванадиевых катализаторов является восстановление ванадия до низших валентностей (ниже 3) под действием алюминийалкилхлоридов [6]. Поэтому представлялось интересным применить в полимеризации этилена с  $\text{VOCl}_3$ , новый вид алюминийорганических сокатализаторов — комплексных соединений алкилалюмооксанов общей формулы  $R_2\text{AlOAlR}_2 \cdot D$ , где R — изо- $\text{C}_4\text{H}_9$ , D —  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ;  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ , которые отличаются от алюминийалкилхлоридов строением и реакционной способностью. Исследование полимеризации этилена на таких системах было интересным также и потому, что алкилалюмооксаны могут образовываться в известных циглеровских каталитических системах в результате взаимодействия алюминийорганических компонентов с примесями воды и модифицировать каталитические центры [7, 8].

Имеются патенты по полимеризации этилена [9] и пропилена [10] с соединениями переходных металлов высшей валентности и продуктами гидролиза алюминийтриалкилов, представляющими смесь алкилалюмоокса-

R  
|  
нов с различным числом звеньев  $-(\text{Al}-\text{O}-)$  в цепи.

Данные о применении индивидуальных низкомолекулярных алкилалюмооксанов в качестве сокатализаторов полимеризации олефинов в литературе отсутствуют.

Для оценки каталитической активности системы с  $\text{VOCl}_3$  и алкилалюмооксантами проводили изучение кинетики полимеризации этилена в среде инертного растворителя ( $\text{n}$ -гептана) при давлении этилена ниже атмосферного и температуре 70°. Характеристики реагентов ( $\text{VOCl}_3$ , алюминийалкилхлоридов, этилена,  $\text{n}$ -гептана) и методика эксперимента были такими же, как в работах [3, 4].

Для получения тетраалкилалюмооксанов осуществляли реакцию неполного гидролиза алюминийтриалкилов в среде электронодонорных соединений (растворяющих воду эфиров, аминов, ТГФ) согласно методике [11, 12].

По данным химического и хроматографического анализов, тетраалкилалюмооксаны являются комплексными соединениями — эфиратами, аминатами и т. д., в которых на один моль донора содержится один моль алкилалюмооксана. Молекулярную массу ПЭ определяли вискосиметрически в тетралине при 130° и рассчитывали по формуле:  $[\eta] = 5,1 \cdot 10^{-4} M_w^{0,725}$  [13].

Для установления структуры ПЭ снимали ИК-спектры полученных полимеров на двулучевом спектрометре UR-10 с призмой  $\text{NaCl}$ .

Кинетика полимеризации этилена в присутствии  $\text{VOCl}_3$  и  $(\text{изо-}\text{Bu})_2\text{AlOAl}(\text{изо-}\text{Bu})_2 \cdot D$ . На рис. 1 приведены кривые скорости полимеризации этилена с ванадийокситрихлоридом и с сокатализаторами. В таблице сопоставлены выходы ПЭ, полученные при 70°, давлении  $\text{C}_2\text{H}_4$  0,5 at в присутствии указанных систем, и времена полураспада катализаторов  $t_{1/2}$  — время, за которое начальная скорость уменьшается в 2 раза.

На основании этих данных можно сделать заключение, что системы с  $\text{VOCl}_3$  и низкомолекулярными алкилалюмооксантами активны в процессе полимеризации этилена. Система  $\text{VOCl}_3 - (\text{изо-}\text{Bu})_2\text{AlOAl}(\text{изо-}\text{Bu})_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  по своей каталитической активности превосходит системы на основе ва-

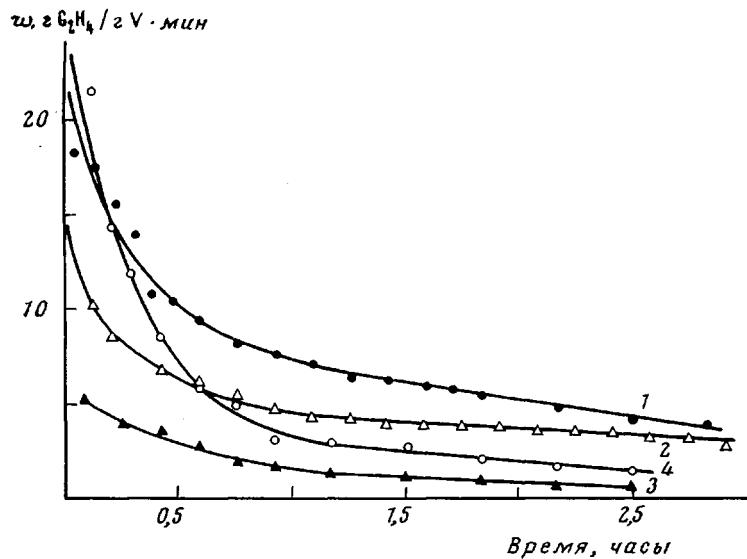


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации этилена под действием  $\text{VOCl}_3$  и комплексных соединений алкилалюмоксанов  
 $70^\circ$ ; давление  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 0,5 ат;  $[\text{VOCl}_3]=10^{-4}$  моль/л; мольное соотношение  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al} >$   
 $\text{VOCl}_3=100$ ; сокатализатор: 1 — (изо-Bu)<sub>2</sub>AlOAl(изо-Bu)<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>O; 2 — (изо-Bu)<sub>2</sub>AlOAl(изо-Bu)<sub>2</sub>·ТГФ; 3 — (изо-Bu)<sub>2</sub>AlOAl(изо-Bu)<sub>2</sub>·Et<sub>3</sub>N; 4 — Al(изо-Bu)<sub>2</sub>Cl

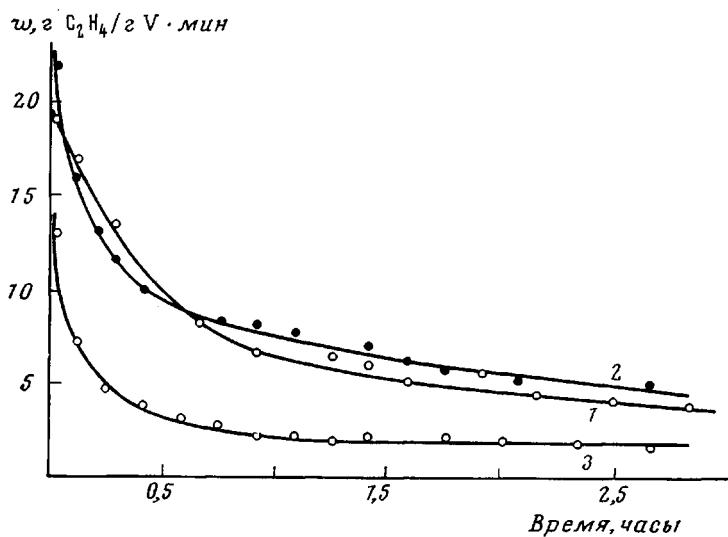


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации этилена под действием  $\text{VOCl}_3$  при различных концентрациях (изо-Bu)<sub>2</sub>AlOAl(изо-Bu)<sub>2</sub>·Et<sub>2</sub>O.  $70^\circ$ ;  
давление  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 0,5 ат;  $[\text{VOCl}_3]=10^{-4}$  моль/л; мольное соотношение  
 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al} : \text{VOCl}_3 = 8,6 : 1,0$  (1);  $15,7 : 1,0$  (2) и  $123 : 1,0$  (3)

иадийокситрихлорида с известными сокатализаторами —  $\text{Al}(\text{изо-Bu})_2\text{Cl}$ ,  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  (таблица); система  $\text{VOCl}_3$  — (изо-Bu)<sub>2</sub>AlOAl(изо-Bu)<sub>2</sub>·ТГФ близка к ним.

Полимеризация с алкилалюмоксанами, как видно из рис. 1, так же как и с алюминийдиалкилхлоридами, носит нестационарный характер.

Однако ванадиевые катализаторы с алкилалюмоксантами обладают более стабильными каталитическими свойствами по сравнению с системами, включающими алюминийалкилхлориды. Так, по данным таблицы,  $t_{1/2}$  для катализаторов  $\text{VOCl}_3$  — (изо-Bu)<sub>2</sub>AlOAl(изо-Bu)<sub>2</sub>·D при  $70^\circ$  — 25–30 мин., для  $\text{VOCl}_3$  —  $\text{AlR}_2\text{Cl}$ , где R = Et, (изо-Bu), — 10–15 мин.

Известно, что развитие восстановительных процессов, протекающих в циглеровских системах, зависит от концентрации алюминийорганического компонента (или мольного отношения между алюминийалкилом и галоидом переходного металла).

С изменением начальной концентрации алюминийорганического сокатализатора в ходе полимеризации по-разному меняются состав катализитической системы и концентрация активных центров, а вследствие этого и характер кинетических кривых полимеризации, активность системы и скоп-

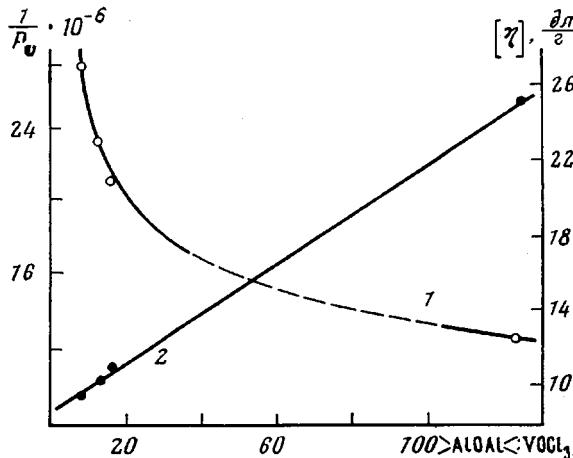


Рис. 3. Влияние концентрации эфирата тетраизобутилалюмоксана на характеристическую вязкость ПЭ (1) и обратную величину степени полимеризации ПЭ (2). 70°; давление  $\text{C}_2\text{H}_4$  0,5 ат;  $[\text{VOCl}_3] = 10^{-4}$  моль/л

рость дезактивации катализитических центров. Алюминийалкил участвует в реакциях ограничения полимерной цепи.

В присутствии эфирата тетраизобутилалюмоксана с  $\text{VOCl}_3$ , были получены кинетические кривые полимеризации для мольных соотношений  $>\text{AlOAl} < : \text{VOCl}_3 = 8,6 : 1,0$ ; 15,7 : 1,0 и 123 : 1,0. Из рис. 2 следует, что

Полимеризация этилена на катализаторе  
 $\text{VOCl}_3 - (\text{изо-Bu})_2\text{AlOAl}(\text{изо-Bu})_2\text{D}$   
 (70°,  $[\text{VOCl}_3] = 10^{-4}$  моль/л, мольное соотношение  
 $>\text{Al-O-Al} < : \text{VOCl}_3 = 100$ , давление этилена 0,5 ат;  
 время полимеризации 3 часа)

Сокатализатор	Выход ПЭ $\text{kg}/\text{г V. ат}$	$t_{1/2}$ , мин.	$[\eta]$ , $\text{dl/g}$
$(\text{изо-Bu})_2\text{Al-O-Al}(\text{изо-Bu})_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	2,7	25	17,2
$(\text{изо-Bu})_2\text{Al-O-Al}(\text{изо-Bu})_2 \cdot \text{ТГФ}$	2,0	30	17,2
$(\text{изо-Bu})_2\text{Al-O-Al}(\text{изо-Bu})_2 \cdot \text{Et}_3\text{N}$	0,3	25	13,6
$(\text{изо-Bu})_2\text{AlCl}$	1,9	15	14,0
$\text{Et}_2\text{AlCl}$	1,5	10	14,0

с увеличением концентрации эфирата тетраизобутилалюмоксана, как и в случае известных сокатализаторов — алюминийtrialкилов, алюминийалкилхлоридов,— начальная активность катализатора  $\text{VOCl}_3$  — эфират тетраизобутилалюмоксана проходит через максимум (при  $>\text{AlOAl} < : \text{VOCl}_3 = 8,6$  начальная скорость полимеризации 19,5; для 15,7 — 22; для 123 —

12,5 г ПЭ/гВ·мин; время полураствора катализатора уменьшается от 25 до 10 мин.).

С  $\text{VOCl}_3$  и комплексными соединениями алкилалюмоксанов образуется неравнозначный высокомолекулярный ПЭ с  $\bar{M}_v = (1,2-2,5) \cdot 10^6$ .

Алкилалюмоксаны участвуют в реакциях, приводящих к регулированию молекулярной массы ПЭ. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные, представленные на рис. 3. Как видно, характеристическая вязкость образующегося ПЭ снижается с увеличением в системе концентрации эфирата тетраизобутилалюмоксана, обратная величина средневязкостной степени полимеризации  $\bar{P}_v$  линейно зависит от концентрации алкилалюмоксана.

Если принять, что в исследованной системе в реакциях ограничения полимерной цепи принимают участие алкилалюмоксан и мономер, используя графическую зависимость 2 рис. 3 с точностью до коэффициента  $1/\gamma$  ( $\gamma$  — коэффициент, характеризующий ширину ММР ПЭ), можно опреде-

лить величину отношений  $\frac{k_{\text{орп}}^{\text{Al}}}{k_p}$ ,  $\frac{k_{\text{орп}}^{\text{M}}}{k_p}$  и сравнить  $k_{\text{орп}}^{\text{M}}$  и  $k_{\text{орп}}^{\text{Al}}$  ( $k_{\text{орп}}^{\text{M}}$ ,  $k_{\text{орп}}^{\text{Al}}$  — константы скоростей ограничения цепи мономером и алкилалюмоксаном,  $k_p$  — константа скорости роста).

Согласно приведенному расчету, при полимеризации этилена с катализатором  $\text{VOCl}_3 - (\text{изо}-\text{Bu})_2\text{AlOAl}(\text{изо}-\text{Bu})_2\text{Ft}_2\text{O}$  константа скорости ограничения полимерной цепи алкилалюмоксаном при  $70^\circ$  в 4 раза превышает константу скорости ограничения мономером.

Так как в изученных условиях концентрация мономера составляла 0,038 моль/л, а концентрация эфирата тетраизобутилалюмоксана варьировалась от  $10^{-3}$  до  $10^{-2}$  моль/л, можно заключить, что скорости ограничения полимерной цепи мономером и тетраизобутилалюмоксаном близки между собой; низкомолекулярные алкилалюмоксаны наряду с мономером являются активными агентами ограничения полимерной цепи.

Таким образом, проведенное исследование показало, что продукты гидролиза алюминийалкилов — низкомолекулярные алкилалюмоксаны, которые могут быть выделены в виде комплексов с электронодонорными веществами, проявляют в процессе полимеризации этилена те же свойства, что и другие алюминийалкилы, используемые в качестве сокатализаторов в циглеровских каталитических системах; они принимают участие в процессе формирования активных центров и в регулировании полимерных цепочек.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
12 IV 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Bier, A. Gumboldt, G. Schleitzer, Makromolek. Chem., 58, 43, 1962.
2. И. Н. Мешкова, И. Л. Дубникова, Н. М. Чирков, Пласт. массы, 1971, № 12, 6.
3. И. Н. Мешкова, Н. Г. Кудрякова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., А15, 1087, 1973.
4. И. Л. Дубникова, И. Н. Мешкова, Е. И. Визен, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., А15, 1635, 1973.
5. И. Н. Андреева, Л. С. Варфоломеева, В. М. Заплетняк, В. Л. Максимов, Р. Е. Прокофьев, Б. И. Сажин, А. В. Стадеев, С. Я. Хайкин, О. К. Харитонова, Пласт. массы, 1970, № 5, 23.
6. A. Gumboldt, J. Helberg, G. Schleitzer, Makromolek. Chem., 101, 229, 1967.
7. W. P. Long, D. S. Breslow, Liebigs Ann. Chem., 3, 463, 1975.
8. Akimoto Akire, Ohtsuru Massaki, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 549, 1975.
9. Англ. пат. 1000504, 1961.
10. Пат. США 1312650, 1970.
11. Г. Б. Сахаровская, Н. Н. Корнеев, А. Ф. Попов, Е. И. Лариков, А. Ф. Жигач, Ж. общ. химии, 34, 3435, 1964.
12. Г. Б. Сахаровская, Н. Н. Корнеев, Англ. пат. 1319746, 1971; Бельг. пат. 774637, 1971.
13. L. H. Tung, J. Polymer Sci., 24, 333, 1957.