

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1978

УДК 541.64:547(313.2+256.2):546.821

МЕХАНИЗМ ОГРАНИЧЕНИЯ ЦЕПИ В ПРОЦЕССЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА СИСТЕМЕ



*Дьячковский Ф.С., Матковский П.Е., Руссиян Л.Н.,
Семенов А.А.*

Изучена зависимость скорости олигомеризации этилена и молекулярной массы продуктов олигомеризации от состава реакционной среды и от концентрации катализатора. Показано, что с увеличением объемной доли бензола в смесях с *n*-гептаном при олигомеризации этилена на системе $\text{TiCl}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ почти на три порядка увеличивается степень электролитической диссоциации комплекса $\text{C}_2\text{H}_5\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$, в восемь раз возрастает скорость олигомеризации, существенно повышается эффективность катализатора и почти на три порядка снижается молекулярная масса образующихся α -олефинов. С увеличением концентрации катализатора стационарная скорость олигомеризации и среднечисленная степень олигомеризации линейно возрастают, а доля бутенов в продуктах олигомеризации, эффективность катализатора и степень электролитической диссоциации комплекса $\text{RTiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ снижаются. Сделан вывод о том, что рост цепи в процессе олигомеризации происходит на комплексе $\text{RTiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ или ионной паре $\text{RTi}^+ \text{Cl}_2 \cdot \text{AlCl}_4^-$, а ограничение цепи мономером — на ионе $\text{RTi}^+ \text{Cl}_2$. Показано, что скорости олигомеризации этилена и дейтероэтилена на системе $\text{TiCl}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ одинаковы, а скорости реакций ограничения цепи существенно различаются. Определены константа и степень электролитической диссоциации комплекса и показано, что эффективная константа скорости ограничения цепи мономером на ионе $\text{RTi}^+ \text{Cl}_2$ при 20° равна 525 л/моль·сек.

Регулирование степени полимеризации с одновременным обеспечением высокой эффективности катализатора в процессах цепной полимеризации олефинов в присутствии комплексных катализаторов нередко вызывает затруднения. Низкомолекулярные полиолефины (олигомеры и плейномеры) с выходом до 2 000 молекул в расчете на каждый атом переходного металла образуются только на катализаторах, включающих сильные кислоты Льюиса (TiCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$, AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$) [1–3]. Высокая эффективность f таких катализаторов и низкая среднечисленная степень полимеризации P_n образующихся в их присутствии продуктов обеспечиваются реакциями передачи цепи на мономер [2, 3]. Для выяснения механизма передачи цепи на мономер, а также с целью получения дополнительной информации о природе и состоянии активных центров олигомеризации в растворе нами изучена зависимость скорости образования и молекулярной массы продуктов олигомеризации от состава реакционной среды и концентрации катализатора.

В присутствии системы $\text{TiCl}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ в среде *n*-гептана в интервале $0 - 60^\circ$ этилен превращается в относительно низкомолекулярный ПЭ. Так, при 40° в *n*-гептане и давлении этилена 6,0 ат образуется ПЭ с характеристической вязкостью $[\eta] = 1,28$ дл/г и выходом 210 г ПЭ/1 г TiCl_4 за 2 часа.

Добавки бензола оказывают существенное влияние на кинетические закономерности олигомеризации этилена и на свойства образующихся продуктов (рис. 1, табл. 1). Увеличение объемной доли бензола в его смесях с *n*-гептаном, применяемых в качестве реакционной среды при олигомери-

Таблица 1

Характеристики катализатора $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ и процесса олигомеризации этилена в смесях бензол – гептан при 40° и давлении этилена $6,0 \text{ atm}$ ($TiCl_4 - 0,8 \text{ г/л}$, $Al/Ti = 8,0$)

Состав жидкой фазы, мл		Продолжительность реакции, мин.	Расход этилена, л	$[\eta]$, дл/с	\bar{M}_v	f^* , моль/моль Ti	$w_0^{\text{макс}} \cdot 10^3$, моль/л·сек	Природа концевых групп, мол. %			K_1 , л/моль	α
гептан	бензол							$CH_2=CH-$	$CH_2=C$	$\begin{array}{c} / \\ -CH=CH- \\ \backslash \end{array}$		
200	0	114	37	1,28	77 600	0,52	1,23	65,9	19,9	14,2	$3,2 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
200	19	144	58	0,75	34 900	1,83	1,58	65,1	20,7	14,2	—	—
200	50	100	45,5	0,50	18 450	2,73	1,73	78	12,2	9,8	$4,7 \cdot 10^{-11}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$
150	100	104	69	0,32	9965	7,7	2,3	69,1	21,1	9,8	$2,3 \cdot 10^{-11}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
50	200	120	130	0,15	3170	45,8	4,2	63,7	20,4	15,9	$0,9 \cdot 10^{-9}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$
0	250	88	141,5	—	330	477	9,9	67,8	8,3	23,9	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

* f — эффективность катализатора, моль продукта/моль $TiCl_4$; $w_0^{\text{макс}}$ — максимальное значение скорости олигомеризации этилена; K_1 , α — константа равновесия и степень электролитической диссоциации комплекса $C_2H_5TiCl_3 \cdot AlCl_3$ на ионы $C_2H_5Ti^+Cl_2^-$ и $AlCl_4^-$.

Таблица 2

Функциональная зависимость \bar{P}_n от K_1 и n_p для возможных комбинаций механизмов роста и ограничения цепи

Рост цепи на	Передача цепи на М на	w_p	w_{Π}^M	$(\bar{P}_n - 1)$	$\lg (\bar{P}_n - 1)$
$RTi^+Cl_2A^-$	$RTi^+Cl_2A^-$	$k_p c_M n_p$	$k_{\Pi}^M c_M n_p$	k_p/k_{Π}^M	$\lg (k_p/k_{\Pi}^M)$
RTi^+Cl_2	RTi^+Cl_2	$k_p c_M K_1^{0,5} n_p^{0,5}$	$k_{\Pi}^M c_M K_1^{0,5} n_p^{0,5}$	k_p/k_{Π}^M	$\lg (k_p/k_{\Pi}^M)$
RTi^+Cl_2	$RTi^+Cl_2A^-$	$k_p c_M K_1^{0,5} n_p^{0,5}$	$k_{\Pi}^M c_M n_p$	$k_p/k_{\Pi}^M K_1^{0,5} n_p^{-0,5}$	$\lg k_p/k_{\Pi}^M + 0,5 \lg K_1 - 0,5 \lg n_p$
RTi^+Cl_2	$RTi^+Cl_2 + A^-$	$k_p c_M K_1^{0,5} n_p^{0,5}$	$k_{\Pi}^M c_M K_1 n_p$	$k_p/k_{\Pi}^M K_1^{-0,5} n_p^{0,5}$	$\lg k_p/k_{\Pi}^M - 0,5 \lg K_1 - 0,5 \lg n_p$
$R^+Ti^+Cl_2A^-$	RTi^+Cl_2	$k_p c_M n_p$	$k_{\Pi}^M c_M K_1^{0,5} n_p^{0,5}$	$k_p/k_{\Pi}^M K_1^{0,5} n_p^{0,5}$	$\lg k_p/k_{\Pi}^M - 0,5 \lg K_1 + 0,5 \lg n_p$

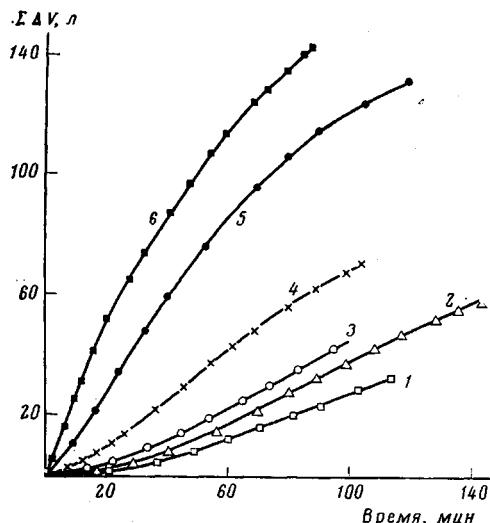


Рис. 1

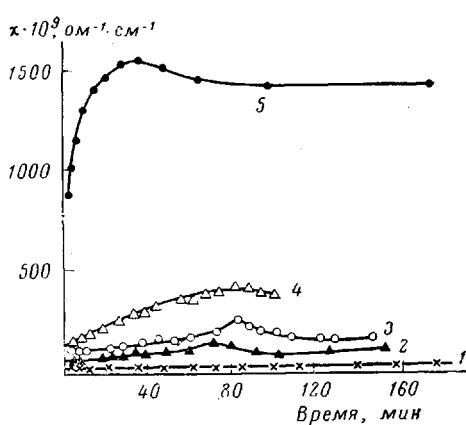


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика расходования этилена в процессе олигомеризации его на системе $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ в смесях бензол — гептан при 40° и давлении этилена 6,0 ат. $TiCl_4 = 0,2$ г; $Al/Ti = 8,0$; бензол/н-гептан, мл/мл: 0/250 (1), 19/200 (2), 50/200 (3), 100/150 (4), 200/50 (5), 250/0 (6)

Рис. 2. Влияние природы растворителя на изменение электропроводности κ растворов в процессе взаимодействия между компонентами системы $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ при 40° ; $TiCl_4 = 5,26$ ммоль/л; $Al/Ti = 8,0$

Растворители: 1 — н-гептан (100%); 2 — н-гептан (70%) + C_6H_6 (30%); 3 — н-гептан (50%) + C_6H_6 (50%); 4 — н-гептан (30%) + C_6H_6 (70%); 5 — C_6H_6 (100%)

зации этилена на системе $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$, приводит при прочих неизменных условиях к увеличению скорости образования активных центров в системе (это проявляется в сокращении продолжительности индукционного периода, предшествующего стационарному протеканию процесса олигомеризации (рис. 1)) и к монотонному, но существенному изменению основных показателей процесса (табл. 1).

Монотонное изменение свойств продуктов при изменении состава реакционной среды свидетельствует о том, что процессы полимеризации и олигомеризации протекают по одному и тому же механизму. Отсутствие заметных изменений в распределении двойных связей по типам при увеличении содержания бензола в смеси растворителей (табл. 1) указывает на то, что механизм реакций ограничения цепи также остается неизменным. По мере увеличения содержания бензола в смеси растворителей возрастает только частота актов ограничения.

Для получения информации о природе активных частиц, принимающих участие в актах роста и ограничения цепи, нами изучено изменение электропроводности отдельных компонент системы $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ в зависимости от продолжительности реакции и состава реакционной среды. Полученные при этом результаты приведены на рис. 2. Электропроводность $TiCl_4$ в бензole более чем на порядок ниже электропроводности этилалюминийдихлорида. Электропроводность раствора этилалюминийдихлорида сразу же после прибавления раствора $TiCl_4$ остается неизменной. Это свидетельствует о том, что комплекс $TiCl_4 \cdot C_2H_5AlCl_2$, образующийся сразу же после смешения растворов компонентов катализатора, диссоциирует на ионы в такой же степени, как и $C_2H_5AlCl_2$. Однако в ходе превращения электропроводность постепенно увеличивается, достигает некоторого предельного при данных условиях значения, после чего несколько снижается (рис. 2). Симбатность в изменении скорости олигомеризации и электропроводности во времени позволяет предположить, что более высокая, чем в случае с $C_2H_5AlCl_2$, электропроводность системы $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ обу-

словлена электролитической диссоциацией комплекса $C_2H_5TiCl_3 \cdot AlCl_3$ (I) на ионы $C_2H_5Ti^+Cl_2$ и $AlCl_4^-$. Возрастание электропроводности растворов катализатора во времени, вероятно, обусловлено медленным накоплением комплекса I в процессе алкилирования $TiCl_4$ этиалюминийдихлоридом, а уменьшение электропроводности — расходованием этого комплекса. Такой характер изменения электропроводности системы $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$ во времени описан ранее в работе [4].

Можно полагать, что уже в самом комплексе существует некоторое разделение зарядов, и в *n*-гептане он является контактной ионной парой $C_2H_5Ti^+Cl_2 \cdot AlCl_4^-$. Высокосольватирующие растворители могут превращать ее в сольватированную ионную пару $C_2H_5Ti^+Cl_2/AlCl_4^-$, которая в значительной степени диссоциирует на свободные ионы. При переходе от *n*-гептана к бензолу константа K_1 и степень электролитической диссоциации комплекса I резко возрастают (табл. 1). Одновременно с этим, как уже отмечалось, в 8 раз возрастает скорость олигомеризации, существенно повышается эффективность катализатора и почти на три порядка снижается молекулярная масса образующихся продуктов (табл. 1). Приведенные на рис. 1 и в табл. 1 результаты дают основание предполагать, что рост цепи происходит на ионных парах $RTi^+Cl_2 \cdot AlCl_4^-$, а передача на мономер — на алкилированных ионах титана RTi^+Cl_2 .

Исходя из этих предположений можно количественно описать зависимость \bar{P}_n от свойств среды. Для получения указанной функциональной зависимости рассмотрим общее уравнение для \bar{P}_n

$$\bar{P}_n = Q/N = \frac{\int w_0 d\tau}{n_p + \int \sum w_n d\tau + \int w_d d\tau}, \quad (1)$$

где Q — выход олигомера, N — число молекул олигомера, образовавшихся к моменту времени τ ; w_0 , w_n , w_d — скорости реакций олигомеризации, передачи цепи и дезактивации центров роста соответственно; n_p — число

растущих олигомерных молекул; $\int \sum w_n d\tau$ — число олигомерных моле-

кул, образовавшихся в актах передачи цепи, а $\int w_d d\tau$ — число олигомер-

ных молекул, образовавшихся в актах дезактивации активных центров.

Поскольку основное число цепей олигомера ($\sim 99,9$ мол. %) образуется в актах передачи цепи на мономер [3, 5], то

$$\int w_n^* d\tau \approx 1000-2000 \quad (2)$$

(табл. 2)

$$(n_p + \int w_d d\tau) \leq 1 \quad (3)$$

Из этого следует, что

$$\bar{P}_n = \frac{\int w_0 d\tau}{\int w_n^* d\tau} \quad (4)$$

$$w_0 = w_p + w_n^*, \quad (5)$$

где w_p — скорость роста цепи; w_n^* — скорость передачи цепи на мономер.

Легко видеть, что

$$\bar{P}_n = \frac{\int_0^t w_p d\tau + \int_0^t w_{n^m} d\tau}{\int_0^t w_{n^m} d\tau} = 1 + \frac{\int_0^t w_p d\tau}{\int_0^t w_{n^m} d\tau} \quad (6)$$

Поскольку скорость олигомеризации и \bar{P}_n в ходе олигомеризации практически не меняются (рис. 3), то для этого случая

$$\bar{P}_n = 1 + w_p / w_{n^m} \text{ или } \bar{P}_n - 1 = w_p / w_{n^m} \quad (7)$$

Анализ уравнения (7) для всех возможных комбинаций механизмов роста и ограничения цепи мономером с участием ионных пар $RTi^+Cl_2A^-$ и

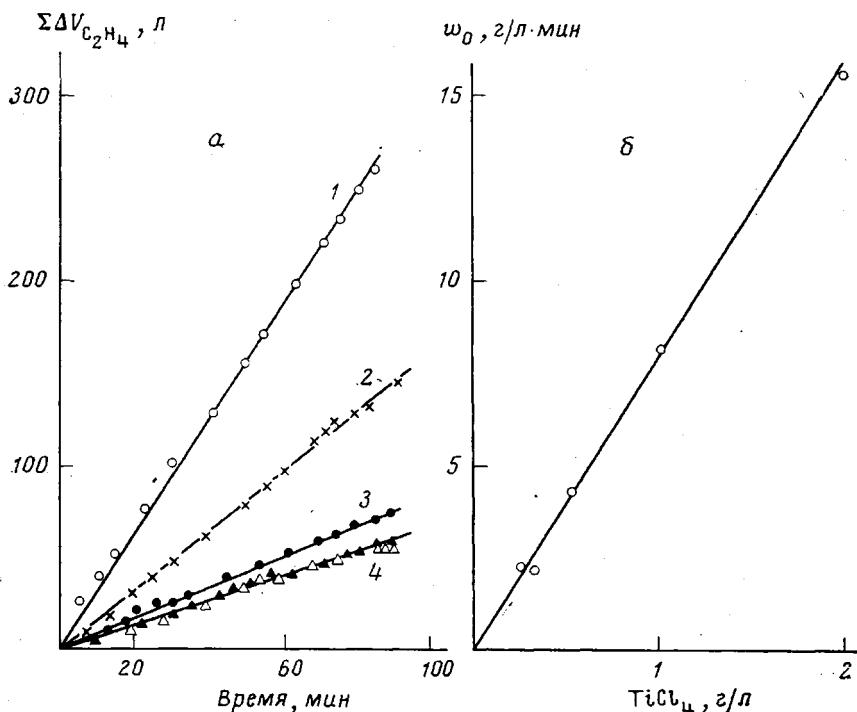


Рис. 3. Влияние концентрации катализатора на кинетику расходования этилена (a) и стационарную скорость олигомеризации (б). Система $TiCl_4 - C_2H_4AlCl_2$; $Al/Ti = 8.0$; 20° ; $P_{C_2H_4} = 25$ ат; бензол — 0,2 л; $TiCl_4$, г/л: 1 — 2,0; 2 — 1,0; 3 — 0,5; 4 — 0,25—0,30. Старение системы в отсутствие этилена 20 мин.

ионов RTi^+Cl_2 позволяет прогнозировать зависимость \bar{P}_n от различных факторов. Результаты такого анализа приведены в табл. 2, из которой видно, что \bar{P}_n зависит от отношения k_p/k_{n^m} и в некоторых случаях является функцией $K_1^{0.5}$ и $n_p^{0.5}$.

Для экспериментального обоснования предполагаемого механизма элементарных актов необходима информация о характере зависимости \bar{P}_n от константы электролитической диссоциации комплекса I на ионы и от концентрации активных центров. Экспериментальные данные о влиянии природы среды на K_1 и \bar{P}_n продуктов олигомеризации приведены в табл. 1. Концентрация n_p определена нами только при $[TiCl_4] = 1.0$ г/л. При 20° она равна 0,6 моль/л и составляет ~11,5 мол.% от исходной концентрации

$TiCl_4$ [5]. Однако из рис. 3, б видно, что скорость олигомеризации линейно возрастает с увеличением концентрации $TiCl_4$. Это значит, что концентрация активных центров в катализаторе в стационарных условиях олигомеризации пропорциональна концентрации $TiCl_4$ и при определении природы частиц, принимающих участие в актах роста и ограничения цепи, в качестве одного из критериев можно использовать зависимость \bar{P}_n от $[TiCl_4]$. Концентрацию $TiCl_4$ варьировали от 0,25 до 2,0 г/л. Мольное отношение Al/Ti при этом оставалось постоянным. При проведении этой серии опытов особое внимание обращали на изотермичность олигомеризации. Температуру в зоне реакции контролировали с помощью безынерционной термопары. Даже в опытах, когда $[TiCl_4]=1,5-2,0$ г/л, благодаря дополнительному охлаждению реактора проточной водой температура в зоне реакции отклонялась от 20° не более чем на ± 2 . В указанных выше условиях олигомеризация протекала в кинетической области. Это следует, в частности, из того, что селективность катализатора по α -олефинам с винильными двойными связями при $[TiCl_4]=1,0-2,0$ г/л, когда особенно велика вероятность проявления внешнедиффузионных ограничений, составляла не менее 95 мол. %. Если бы реакция лимитировалась транспортом этилена к активным центрам, то селективность из-за реакций соолигомеризации этилена с высшими α -олефинами и изомеризаций α -олефинов должна была резко снизиться. В контрольных опытах снижение давления этилена от 25 до 15 ат приводит к уменьшению селективности процесса до 75 мол. %. Данные об изменении \bar{P}_n с изменением состава реакционной среды при постоянной концентрации катализатора удовлетворительно укладываются в линейную зависимость в координатах уравнений (7) (табл. 2) с тангенсом угла наклона линии к оси ординат, близким к 0,5 (рис. 4). Из табл. 2 видно, что такая зависимость \bar{P}_n от K_1 возможна только в том случае, когда в актах ограничения цепи принимают участие ионы $RTi^+Cl_2^-$.

С другой стороны, при осуществлении олигомеризации этилена на системе $TiCl_4-C_2H_6-AlCl_2$ в бензole при 20° ($K_1=8,9 \cdot 10^{-10}$ моль/л= $const$) установлено, что повышение концентрации катализатора приводит к повышению \bar{P}_n продуктов олигомеризации, а также к существенному снижению эффективности катализатора и доли бутенов в продуктах реакции (мольного отношения $C_4H_8/TiCl_4$) (табл. 3). Все эти эффекты свидетельствуют о том, что с понижением концентрации катализатора и с одновременным повышением степени электролитической диссоциации комплекса I на ионы $RTi^+Cl_2^-$ и $AlCl_4^-$ (табл. 3) резко возрастает удельная скорость реакций передачи цепи на мономер. Данные об изменении \bar{P}_n с изменением концентрации $TiCl_4$ в координатах $(\bar{P}_n-1)-[TiCl_4]^{0,5}$ трансформируются в линейную зависимость (рис. 5). Из табл. 2 видно, что приведенная на рис. 5 зависимость \bar{P}_n от $[TiCl_4]^{0,5}$ соответствует такому механизму олигомеризации, при котором рост цепи происходит на ионной паре, а ограничение цепи мономером — на ионе $RTi^+Cl_2^-$.

Совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что повышение степени электролитической диссоциации комплекса I способствует снижению \bar{P}_n продуктов полимеризации этилена (табл. 1, 3). Этот вывод, по-видимому, можно распространить и на некоторые другие комплексные катализаторы (см., например, данные работ [6-9]).

Следует особо отметить, что вопрос об участии ионов $RTi^+Cl_2^-$ в реакциях роста цепи в системе $TiCl_4-C_2H_6-AlCl_2$ нельзя считать решенным. Если активность ионов $RTi^+Cl_2^-$ в реакциях роста цепи не слишком превосходит активность комплексов или ионных пар (а тем более, если она меньше или сравнима с активностью комплексов), то вклад реакций роста цепи на ионах $RTi^+Cl_2^-$ будет слишком мал и на фоне активности комплексов или ионных пар мало заметен.

Актам ограничения цепи мономером на ионе $RTi^+Cl_2^-$ так же как и актам роста цепи на ионной паре $RTi^+Cl_2 \cdot AlCl_4^-$, по-видимому, предшествует ко-

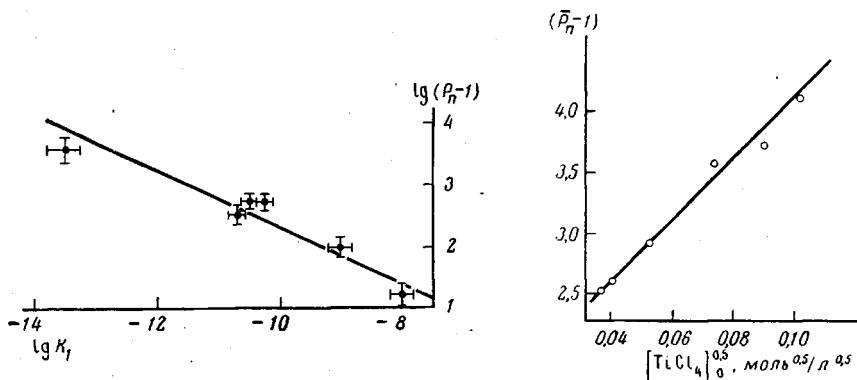


Рис. 4

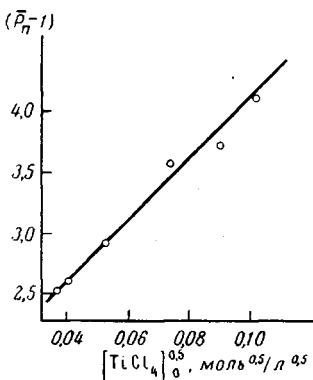


Рис. 5

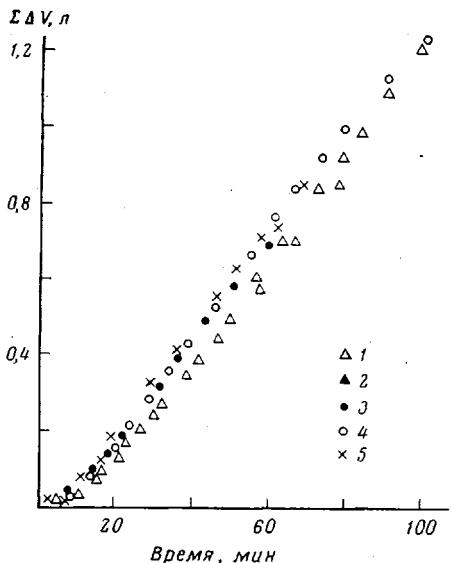


Рис. 6

Рис. 4. Зависимость \bar{P}_n олигомеров этилена, полученных в смесях бензола с *n*-гептаном, от электропроводности в координатах уравнения (8) — $\lg(\bar{P}_n - 1) - \lg K_1$

Рис. 5. Зависимость \bar{P}_n олигомеров этилена, полученных в бензоле на системе $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$, от концентрации $TiCl_4$ в координатах уравнения (8)

Рис. 6. Кинетика расходования мономеров при олигомеризации этилена (1, 2) и дейтероэтилена (3, 4) на системе $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ в бензоле при 20° ; $C_2H_4, C_2D_4 = 200$ tor; $TiCl_4 = 1,73$ г/л; $Al/Ti = 8,0$; $C_6H_6 = 13,4$ мл; 5 — $C_2H_4-C_2D_4$ (1 : 3)

ординация мономера на атомах титана. Есть основания полагать, что наличие положительного заряда на титане способствует переносу водорода с β -углеродного атома растущей цепи на скоординированный на атоме титана этилен. Для того чтобы такая реакция протекала, титан должен активировать β -С—Н-связь растущей цепи.

В процессе олигомеризации олефинов на комплексных катализаторах акты внедрения активированного переходным металлом мономера по связи Me—C в ионной паре и электролитическая диссоциация последних на ионы чередуются с актами переноса β -углеродных атомов водорода на мономер. Это значит, что активные центры комплексных катализаторов олигомеризации олефинов, активирующие связи C=C мономера и β -С—Н-связи растущей цепочки, являются по крайней мере бифункциональными.

Эта особенность активных центров системы $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ проявляется при осуществлении олигомеризации этилена и дейтероэтилена. Скорости расходования C_2H_4 и C_2D_4 в процессе олигомеризации на системе $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ равны (рис. 6), и поэтому можно утверждать, что константы равновесия комплексообразования и константы скоростей внедрения их по связи Me—C в активных центрах соответственно одинаковы. Однако в процессе олигомеризации этилена (давление $C_2H_4 \sim 200$ tor; 20° ; $[TiCl_4] = 1,73$ г/л; $Al/Ti = 8,0$) получен олигомер с $\bar{M}_n = 126$, а при олигоме-

Таблица 3

Влияние концентрации катализатора $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ на выход и свойства продуктов олигомеризации этилена
(Бензол - 0,2 л; 20°; Al/Ti=8,0; $P_{C_2H_4}=25$ ат; длительность реакции 90 мин.)

$TiCl_4$		$\sum_{i=2}^{18} P_i$, моли	f , моль/моль Ti	M_v	M_w	γ	\bar{P}_n	C_4H_8/Ti	$a \cdot 10^3$
g/d	mol/d								
2,0	10,5	2,0848	1000	142,5	180,5	1,27	5,1	185	1,41
1,5	7,9	2,371	1500	132,0	179,0	1,35	4,71	290	1,59
1,0	5,26	1,2975	1235	127,0	168,6	1,33	4,54	327	2,0
0,5	2,63	0,7989	1500	109,5	139,9	1,27	3,92	657	2,83
0,3	1,58	0,638	2000	100,0	131,9	1,32	3,57	800	3,65
0,25	1,315	0,631	2380	98,2	130,2	1,33	3,51	1000	4,0

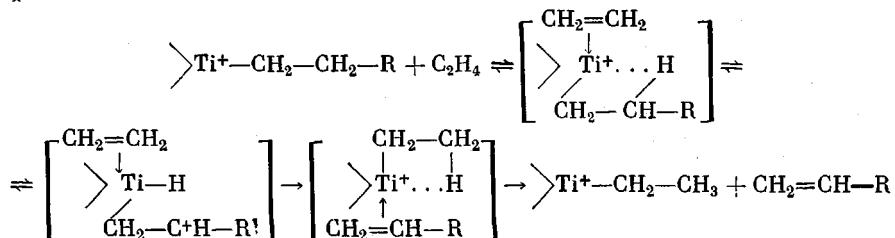
* $\sum_{i=2}^{18} P_i$ — выход олигомера; γ — коэффициент полидисперсности.

ризации дейтероэтилена (ДЭ) в тех же условиях получен воскообразный продукт с $M_n=645$ (т. е. $\bar{P}_n^D=4,5$, а $P_n^{D3}=20$). В процессе соолигомеризации этилена с ДЭ, когда мольное отношение $C_2H_4/C_2D_4=1:3$, получен олигомер с $M_n=335$. Видно, что с изменением отношения между C_2H_4 и C_2D_4 M_n изменяется не аддитивно.

Результаты, полученные в этой серии опытов, подтверждают предположение о том, что актам ограничения предшествует активация β -С—Н- или β -С—D-связей растущей цепи, а сам акт ограничения цепи мономером включает перенос водорода. Изотопный эффект, видимо, гетеролитического разрыва β -С—Н- и β -С—D-связей обусловлен различиями в энергиях этих связей. По данным [10], $\Delta E=E_{(C-D)}-E_{(C-H)}=1,5$ ккал/моль.

Из приведенных выше данных видно, что величина изотопного эффекта, количественно соответствующая отношению констант скоростей передачи цепи на этилен и ДЭ (k_n^D/k_n^H), равна $5,4 \pm 0,2$. Учитывая это, неаддитивное изменение M_n с изменением отношения между C_2H_4 и C_2D_4 в процессе соолигомеризации можно объяснить высокой скоростью переноса водорода из этиленовых фрагментов растущей цепи.

Реакция ограничения представляет собой сложный процесс, который условно можно расчленить на три стадии: 1) координация этилена на активном центре и активация β -С—Н-связи переходным металлом; 2) перенос β -углеродного атома водорода на металл, образование Ме—Н-связи и β -карбониевого иона; 3) присоединение этилена к связи Ме—Н и перенос электрона с металла на β -карбониевый ион с образованием двойной связи олефина



Для объяснения механизма активации β -С—Н-связи предполагают [11], что между водородом β -С—Н-связи и ионом металла имеет место эффективное взаимодействие. В процессе ограничения цепи водород присоединяется на некоторое время к положительно заряженному иону титана, что

указывает на его гидридный характер. В свете этих представлений наличие положительного заряда на атоме титана в процессе ограничения цепи мономером необходимо для активации β -С—Н-связи и реализации переходного состояния.

Из табл. 2 видно, что при осуществлении олигомеризации в стационарных условиях

$$\bar{P}_n - 1 = \frac{k_p}{k_n K_1^{0.5}} n_p^{0.5} \quad (8)$$

В результате изучения олигомеризации этилена на системе $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$ в бензоле было найдено [5], что при 20° ($TiCl_4 = 1,0$ г./л; $Al/Ti = 8,0$) $k_p^{\text{стад}} = 2,26$ л./моль·сек; $n_p^{\text{стад}} = 0,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $K_1 = 8,9 \cdot 10^{-10}$ л./моль. В указанных условиях образуется олигомер с $\bar{P}_n = 4,54$. Эти данные позволяют по уравнению (8) оценить значение константы скорости ограничения цепи мономером на ионе $RTi^+Cl_2(k_n^{\text{стад}})$. Видно, что при 20° $k_n^{\text{стад}} = 525$ л./моль·сек. Это значит, что перенос β -углеродного атома водорода на мономер в процессе ограничения цепи происходит с высокой скоростью, и промежуточно образующиеся гидриды четырехвалентного титана в зоне реакции не накапливаются [5].

Методы очистки растворителей, этилена и компонентов катализатора, а также методика изучения кинетики олигомеризации этилена описаны ранее [5]. Концентрацию бутенов в зоне реакции определяли хроматографическим методом по анализу газовой фазы. Константа Генри для бутена при 20° в смеси бензола с олигомером (1 : 1) равна 2,25 моль/л·ат.

M_n олигомеров этилена, полученных в среде бензола, рассчитывали по данным ММР, которое определяли разработанным нами методом ГЖХ [12]. Для расчета молекулярной массы воскообразных олигомеров и ПЭ использовали формулу $[\eta] = 6,77 \cdot 10^{-4} M^{0.67}$ [13]. Характеристическую вязкость определяли в растворе декалина при 135° на усовершенствованном герметическом вискозиметре Уббелоде. Кроме того, M_n воскообразных олигомеров этилена определяли на эбулиометре ЭП-68. Константу электролитической диссоциации комплексов $RTiCl_3 \cdot AlCl_3$ определяли, используя данные по электроопроводности растворов комплекса. Сопротивление растворов измеряли терраометром ЕБ-3 в ячейке с коаксиально расположенными цилиндрическими платиновыми электродами. Константу K_1 рассчитывали по формуле: $K_1 = c\alpha^2/(1-\alpha)$, где $\alpha = \lambda/\lambda_\infty$. λ_∞ определяли по формуле Вальдена, так же как это делалось в работах [4, 14].

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
14 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Bestian, K. Clauss, H. Jensen, E. Prinz, Angew. Chem., 74, 955, 1962; 75, 1068, 1963.
2. A. W. Langer, J. Macromolec Sci., A4, 775, 1960.
3. G. Genrici-Olive, S. Olive, Advances Polymer Sci., 15, 2, 1974.
4. Ф. С. Дьячковский, М. Л. Ериян, О. Е. Каширенинов, Б. Матиска, К. Мах, М. Швэстка, А. Е. Шилов, Высокомолек. соед., A11, 543, 1969.
5. П. Е. Матковский, Л. Н. Руссиан, Ф. С. Дьячковский, Г. М. Хвостик, З. М. Джабиева, Г. П. Старцева, Высокомолек. соед., A18, 840, 1976.
6. O. T. Onsager, H. Wang, U. Blindheim, Helv. chim. acta, 52, 187, 196, 215, 224, 230, 1969.
7. Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, Kinetics Mechan of Polyreact, v. 2, Будапешт, 1969, стр. 239.
8. Н. В. Обещалова, Г. А. Смирнова, В. Ш. Фельдлюм, П. И. Турьян, Ж. общ. химии, 40, 1270, 1970; Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 644.
9. R. D. Bushik, R. S. Stearns, J. Polymer Sci., 4, A-1, 215, 1966.
10. R. P. Bell, Disc. Faraday Soc., 39, 18, 1965.
11. М. Грин, Металлоорганические соединения переходных элементов, «Мир», 1972, стр. 276.
12. П. Е. Матковский, Г. Н. Нестеренко, Г. П. Старцева, Л. Н. Руссиан, В. Н. Белова, А. А. Семенов, X.-M. А. Брикенштейн, Высокомолек. соед., A19, 1836, 1977.
13. P. S. Francis, R. C. Cooke, J. H. Elliot, J. Polymer Sci., 31, 453, 1958.
14. А. Е. Шилов, А. К. Шилова, Б. Н. Бобков, Высокомолек. соед., 4, 1689, 1962.

CHAIN TERMINATION MECHANISM IN OLIGOMERIZATION
OF ETHYLENE WITH THE SYSTEM $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$

*D'yachkovskii F. S., Matkovskii P. E., Russyan L. N.,
Semenov A. A.*

Summary

A study has been made of the dependence of the ethylene oligomerization rate and of the molecular mass of oligomerization products on the reaction medium composition and the catalyst concentration. It is shown that increase of the content of benzene in its mixture with *n*-heptane leads to higher dissociation degrees of the complex $C_2H_5TiCl_3 \cdot AlCl_3$, higher oligomerization rates and catalyst efficiency, and to lower molecular masses of the products formed. With increasing catalyst concentration, the steady-state oligomerization rate and the number-average degree of oligomerization increase linearly, whereas the fraction of butenes in oligomerization products, the catalyst efficiency and the dissociation degree of the complex $RTiCl_3 \cdot AlCl_3$ decrease. It is concluded that the chain propagation takes place on the complex $RTiCl_3 \cdot AlCl_3$ or on the ion pair $RTi^+Cl_2 \cdot AlCl_4^-$, and the chain termination by monomer on the ion RTi^+Cl_2 .