Том (А) XX ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ № 8
1978

УДК 541.64:547(313.2+256.2+258.81)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ $R_2V(Ot-Bu)_2 - Et_nAlCl_{3-n}$

Разуваев Г. А., Баулин А. А., Иванчев С. С., Вышинская Л. И., Латяева В. Н., Дроботенко В. В.

Показано, что система $R_nV(Ot-Bu)_{4-n}$(R=Me, CH_2Ph; n=0, 2) — $Al(C_2H_5)_2Cl$ являются катализаторами полимеризации этилена. Установлено, что природа лигандов у атома ванадия влияет на термостабильность и каталитическую активность этих систем.

Известно, что галогениды, циклопентадиенилгалогениды ванадия, а также ванадилалкоголяты в сочетании с алкилгалогенидами алюминия являются катализаторами полимеризации этилена. Ванадийорганические соединения (VOC) с одноэлектронными лигандами типа R_nVX_{4-n}(R=алкил, арил; X=Hal, OR, ацетилацетонат; n=1,2) исследованы довольно мало, и работы по использованию подобных производных в каталитических системах практически отсутствуют. Недавно нами были получены термостабильные металлоорганические соединения ванадия: $Me_2V(Ot-Bu)_2$ и $(PhCH_2)_2V(Ot-Bu)_2$, содержащие ковалентную связь ванадий — углерод [1]. Поскольку современная трактовка механизма полимеризации олефинов предусматривает образование σ-связи металл — углерод в катализаторах циглеровского типа, то особый интерес представляло использование индивидуальных VOC в качестве потенциальных катализаторов полимеризации. Они могли бы явиться своеобразными моделями монометаллического типа активных центров (АЦ) полимеризации [2], в которых можно было бы исследовать влияние природы σ-лигандов у атома ванадия на процесс полимеризации этилена.

Данная работа посвящена изучению каталитической активности в полимеризации этилена производных $R_2V(Ot-Bu)_2$ (R=Me, CH_2Ph) как в отсутствие, так и в присутствии различных алюминийорганических компонентов, а также изучение влияния природы заместителей в $R_nV(Ot-Bu)_{4-n}$ (n=0 или 2) на выход ПЭ.

Исходные VOC получали по разработанной нами методике, заключающейся во взаимодействии R_4V (R=Me, CH_2Ph) с двумя эквивалентами трет. бутилового спирта при низких температурах [1]. $Me_2V(Ot-Bu)_2$ представлял собой сине-фиолетовую жидкость с т. кип. 35–40°/0,1 *тор*. $(PhCH_2)_2V(Ot-Bu)_2$ – зеленая жидкость, не перегоняющаяся в вакууме. $V(Ot-Bu)_4$ выделен нами в результате взаимодействия VCl_4 при —70° с 4 молями t—BuOLi в смеси диэтиловый эфир — гексан; $V(Ot-Bu)_4$ — голубая жидкость с т. кип. 90°/0,1 *тор*.

Методы очистки этилена и растворителя – *н*-гептана, использованного при полимеризации, описаны в работе [3]. Полимеризацию этилена проводили на кинетической установке с экранированным электромагнитным приводом перемешивающего устройства и автоматическим поддержанием заданного давления в реакторе, объем которого составлял 0,15 *л*. Опыт по полимеризации начинался после разбивания в объеме реактора стеклянных ампул с катализатором (соединения ванадия) и алюминийорганическими соединениями (AlOC). Точные значения полученного выхода полимера рассчитывали по расходу этилена из калиброванной емкости известного объема. Предварительно на основании изучения влияния топохимических условий проведения полимеризации (концентрации в реакционной зоне используемых ванадийорганических соединений (VOC), этилена, образующегося ПЭ) на каталитическую активность систем VOC—AlOC определяли условия полимеризации в «кинетической

Таблица 1

Активность каталитических систем на основе $Me_2V(Ot-Bu)_2$ в полимеризации этилена
(Условия полимеризации: $P_{общ}$=1 *ат*, $T_п$=30°, $\tau_п$=1 час, растворитель — *н*-гептан (0,1 *л*))

Сокатализатор	Навеска, *г*		Al/V, *моль/моль*	Выход ПЭ		
	VOC	AlOC		*г*	*г/г* VOC	*г/г* V
Без сокатализатора	0,0892	–	–	0,16	1,8	8,0
$Al(C_2H_5)_3$	0,0040	0,0605	30,1	0,11	27,5	122,5
$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,0016	0,9257	30,3	2,14	1337	5950
$Al(C_2H_5)Cl_2$	0,0016	0,0272	30,4	1,83	1143	5090

области», соответствующие интервалу температур полимеризации $T_п$ 20–80°, общему давлению $P_{общ}$ 1 *ат* и времени полимеризации $\tau_п$ 1 час, оптимальным концентрациям VOC в диапазоне 0,01–0,02 *г/л*. Характеристическую вязкость [η] образцов ПЭ измеряли в декалине при 135° в присутствии антиоксиданта 22-46 в атмосфере аргона, и соответствующую ей средневязкостную молекулярную массу $\bar{M}_v$ рассчитывали по формуле Генри: $[\eta]_{дек}^{135°}=3{,}34\cdot10^{-4}\,\bar{M}_v^{0{,}74}$ [4]. Основные физико-механические свойства и молекулярные характеристики ПЭ изучали по известным методикам [5].

Нами была определена каталитическая активность индивидуальных $Me_2V(Ot-Bu)_2$ и $(PhCH_2)_2V(Ot-Bu)_2$, а также их смесей с различными AlOC.

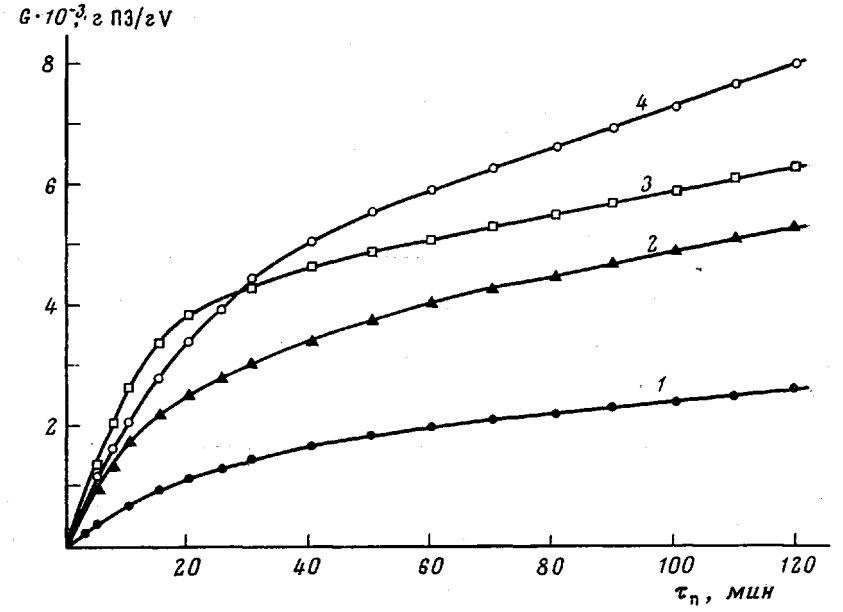
Как видно из табл. 1, индивидуальный $Me_2V(Ot-Bu)_2$ проявляет лишь незначительную каталитическую активность. Аналогичные результаты получены и при использовании $(PhCH_2)_2V(Ot-Bu)_2$. При добавлении AlOC образуется гомогенная каталитическая система, активность которой значительно возрастает. Применение в качестве сокатализаторов $Al(C_2H_5)_2Cl$ и $Al(C_2H_5)Cl_2$ обеспечивает формирование каталитических систем в 600–700 раз более активных, чем индивидуальные $R_2V(Ot-Bu)_2$.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о биметаллическом строении наиболее реакционноспособных АЦ полимеризации изученных гомогенных каталитических систем. Следует отметить важную роль хлора, принимающего, очевидно, участие в образовании «мостиковой» связи между атомами ванадия и алюминия по аналогии с системами типа $Ph_4Sn - AlBr_3 - VCl_4$ [6] и $VCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$ [7].

Поскольку сокатализатор $Al(C_2H_5)_2Cl$ явился наиболее эффективным (табл. 1), казалось целесообразным использовать его в качестве второго компонента при сравнении каталитической активности $V(Ot-Bu)_4$ и $(PhCH_2)_2V(Ot-Bu)_2$ с $Me_2V(Ot-Bu)_2$. Представленные на рисунке интегральные кинетические кривые полимеризации при 30° показывают, что полимеризация в присутствии всех ванадийорганических соединений является нестационарным процессом и что наибольшей активностью обладает система $Me_2V(Ot-Bu)_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$.

Температурная зависимость выхода ПЭ в изученных системах представлена в табл. 2. Анализ зависимости эффективной константы скорости реакции полимеризации от температуры свидетельствует, что самой активной при различных температурах также является каталитическая система на основе $Me_2V(Ot-Bu)_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$.

Из табл. 2 следует, что суммарные выходы ПЭ и значения эффективных констант скоростей брутто-реакции полимеризации $k_{эф}$, рассчитанных как в работе [8], во всех системах уменьшаются с повышением температуры. Это может быть обусловлено тем, что VOC в условиях полимеризации при повышении температуры разлагаются. Для под-



Интегральные кинетические кривые полимеризации для $(PhCH_2)_2V(Ot-Bu)_2-Al(C_2H_5)_2Cl$ (*1*), $V(Ot-Bu)_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ (*2*), $Me_2V(Ot-Bu)_2-Al(C_2H_5)Cl_2$ (*3*) и $Me_2V(Ot-Bu)_2-Al(C_2H_5)_2Cl$ (*4*); $P_{общ}=1$ *ат*, $T_п=30°$, растворитель – *н*-гептан (0,1 *л*)

твердения этого предположения был изучен термораспад индивидуальных производных $R_2V(Ot-Bu)_2$ в растворе гептана.

Кинетические измерения, проведенные с помощью метода ЭПР, в *н*-гептане при концентрациях исходных веществ $c=0{,}005$ *моль/л* в диапазоне 80–90° показывают, что реакция распада $Me_2V(Ot-Bu)_2$ подчиняется уравнению второго порядка, а термораспад $(PhCH_2)V(Ot-Bu)_2$ описывается уравнением первого порядка.

Методом ЭПР в данном случае фиксировалось исчезновение парамагнитных частиц с конфигурацией d^1. Этим методом были определены периоды полураспада указанных соединений при 88°: для $Me_2V(Ot-Bu)_2$ он равен 4 часа, для $(PhCH_2)_2V(Ot-Bu)_2$ – 1,2 часа. Разложение сопро-

Таблица 2

Активности каталитических систем VOC—$Al(C_2H_5)_2Cl$ в полимеризации этилена при различных температурах

(Условия полимеризации: $P_{общ}=1$ *ат*, $\tau_п=1$ час, растворитель – *н*-гептан (0,1 *л*))

VOC	Навеска, *г*		Al/V, *моль/моль*	$T_п$, °C	$c_м$, *моль/л*	Выход ПЭ			$k_{эф}$, *л/г* VOC·*мин*
	VOC	$Al(C_2H_5)_2Cl$				*г*	*г/г* VOC	*г/г* V	
$V(Ot-Bu)_4$	0,0017	0,0183	30,6	30	0,095	1,05	602	4050	3,46
	0,0016	0,0163	30,1	50	0,063	0,68	425	2860	3,69
	0,0018	0,0182	28,8	70	0,036	0,31	172	1160	2,61
$(PhCH_2)_2V(Ot-Bu)_2$	0,0016	0,0149	29,4	30	0,095	0,43	269	2000	1,55
	0,0014	0,0133	29,9	50	0,063	0,39	278	2070	2,41
	0,0016	0,0154	30,3	70	0,036	0,29	181	1350	2,75
	0,0019	0,0178	29,5	80	0,023	0,18	94,7	705	2,25
$Me_2V(Ot-Bu)_2$	0,0014	0,0227	30,5	20	0,115	2,01	1437	6390	6,83
	0,0016	0,0257	30,3	30	0,095	2,14	1337	5950	7,69
	0,0015	0,0236	29,7	50	0,063	1,05	700	3120	6,07
	0,0017	0,0264	29,3	70	0,036	0,37	218	970	3,37

Таблица 3

Молекулярные характеристики и физико-механические свойства ПЭ, полученного на системах VOC—$Al(C_2H_5)_2Cl$
(Условия полимеризации: $P_{общ}=4$ *ат*, $T_п=30°$, $\tau_п=2$ час., растворитель — *н*-гептан (0,1 *л*))

Показатели	VOC		
	$V(Ot—Bu)_4$	$Me_2V(Ot—Bu)_2$	$(PhCH_2)_2V(Ot—Bu)_2$
$[\eta]^{135°}_{дек}$, *дл/г*	14,5	>40	10,5
$\bar{M}_v$	1 850 000	>7 000 000	1 196 000
Количество двойных связей на 100 атомов С	0,15	0,10	0,15
Количество CH_3-групп на 100 атомов С	0,1	0,1	0,1
Плотность, *г/см*³	0,960	0,965	0,960
$T_{пл}$, °С	132	134	132
Разрушающее напряжение при растяжении, *кГ/см*²	385	420	375

вождается выделением 1 моля метана или толуола и восстановлением ванадия. Ванадийсодержащий продукт распада состоит из $V(Ot—Bu)_3$ (70%) и неидентифицированных соединений V^{II} (~30%). Специальными опытами показано, что система $V(Ot—Bu)_3—Al(C_2H_5)_2Cl$ в 2 раза менее активна в полимеризации этилена, чем система $V(Ot—Bu)_4—Al(C_2H_5)_2Cl$ в адекватных условиях проведения процесса. Следовательно, снижение каталитической активности изученных систем при повышении температуры связано с процессом термораспада исходных VOC.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты показывают, что природа лиганда у атома ванадия влияет на термостабильность и активность каталитических систем.

Переходя к изучению основных молекулярных характеристик и физико-механических свойств образцов ПЭ, синтезированных из указанных систем при 30°, следует отметить, что ПЭ является высокомолекулярным (в случае $Me_2V(Ot—Bu)_2$ — сверхвысокомолекулярным), обладает регулярным строением (имеет на порядок меньшее количество боковых метильных ответвлений в основной цепи, чем ПЭ, полученный на «промышленной» системе $TiCl_4—Al(C_2H_5)_2Cl$), характеризуется незначительным содержанием двойных связей, высокой плотностью, температурой плавления и прочностью (табл. 3).

Таким образом, VOC типа $R_nV(Ot—Bu)_{4-n}$ (R=Me, CH_2Ph; n=0,2) образуют высокоэффективные каталитические системы полимеризации этилена.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
Научно-производственное объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
21 X 1977

Литература

1. *Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, В. В. Дроботенко, А. Н. Линёва, Л. И. Вышинская, В. К. Черкасов*, J. Organomet. Chem., *131*, 43, 1977.
2. P. Cossee, Recueil trav. chim., *85*, 1151, 1966.
3. *А. А. Баулин, А. С. Семёнова, Л. Г. Стефанович, Н. М. Чирков, А. В. Стафеев*, Высокомолек. соед., *А16*, 2688, 1974.
4. *P. M. Henry*, J. Polymer Sci., *36*, 3, 1959.
5. *Е. Я. Парамонков, М. И. Лейтман, Н. М. Коробова, А. А. Баулин, Л. Г. Стефанович, А. С. Семёнова, Е. И. Наливайко, И. Н. Андреева*, Пласт. массы, 1973, № 5, 3.

6. *H. J. Liefde Meijer, J. W. van der Hurk, G. J. M. van der Kerk,* Recueil. trav. chim., *85*, 1018, 1966.
7. *I. Ir. Boor, E. A. Yanngman,* J. Polymer Sci., *4*, *A-1*, 1861, 1966.
8. *Л. А. Новокшонова,* Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, Москва, 1967.

STUDY OF ETHYLENE POLYMERIZATION IN HOMOGENEOUS SYSTEMS $R_2V(Ot—Bu)_2—Et_nAlCl_{3-n}$

Razuvaev G. A., Baulin A. A., Ivanchev S. S., Vyshinskaya L. I., Latyaeva V. N., Drobotenko V. V.

Summary

It has been shown that $R_nV(Ot-Bu)_{4-n}$ (R=Me, CH_2Ph; n=0.2) – $Al(C_2H_5)_2Cl$ systems are the catalysts of ethylene polymerization. It has been found that the nature of ligands at vanadium atom influences the thermal stability and catalitic activity of theses systems.