

3. Пат. 3716550 (США).
4. Эдельштейн О. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1972, с. 158.
5. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972, т. 1, с. 838.
6. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974, с. 154.
7. Общий практикум по органической химии / Под ред. Коста А. Н. М.: Мир, 1965, с. 627.
8. Карапетян З. А., Агоян Е. Г., Рошупкин В. П., Смирнов Б. Р. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 303.
9. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
10. Полимеризация виниловых мономеров / Под ред. Хэма Д. М.: Химия, 1973, с. 250.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
12.I.1984

УДК 541.64:547(313.2+253.2+254.6)

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА АКТИВАЦИИ
ЛИТИЙ- И МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА НА ТИТАНТРИХЛОРИДНЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

Воронова Е. И., Валенко А. Я.

Введение магнийорганических соединений в состав катализитических систем на основе тетрахлорида титана и алюминийорганических соединений приводит к существенному увеличению их активности в полимеризации этилена [1, 2]. Согласно данным [3], совместное использование литий- и алюминийалкилов также позволяет получать высокоеффективные катализаторы полимеризации α -олефинов. В работах [4, 5] установлено, что добавки магнийорганических соединений ингибируют полимеризацию пропилена в присутствии катализитических систем на основе $TiCl_3$, причем характер ингибирующего действия зависит от природы используемого алюминийорганического соединения. Предполагается, что это связано с взаимодействием между магний- и алюминийорганическими компонентами системы [4, 5].

В настоящей работе с целью изучения механизма активирующего действия литий- и магнийорганических соединений исследована полимеризация пропилена в присутствии катализитических систем $TiCl_3 - AlEt_2Cl - LiBu$, $TiCl_3 - Al(\text{изо}-Bu)_3 - LiBu$ и $TiCl_3 - AlEt_2Cl - MgPh_2$.

Полимеризацию проводили на манометрической установке при давлении мономера 810 ГПа и температуре 50°. В качестве растворителя использовали *n*-гептан или смесь равных объемов *n*-гептана и хлорбензола. Бутиллитий синтезировали в среде *n*-гексана по методике [6] из *n*-BuCl и металлического лития. Дифенилмагний получали по методике [7] кипячением металлического магния в избытке хлорбензола. В работе использовали $TiCl_3$ ($\delta = TiCl_3 \cdot 0,33AlCl_3$, марка ТАС) и продажные реагенты $AlEt_2Cl$, $Al(\text{изо}-Bu)_3$ в виде 1%-ных растворов в *n*-гептане. Катализаторы анализировали на содержание лития [6], магния, алюминия и хлора [8]. Количество фенильных групп определяли хроматографически по выходу бензола в продуктах гидролиза образцов катализатора. ММ изотактической фракции ПП определяли измерением вязкости в декалине при 135° [9], а индексы изотактичности полимера — по весу фракций, нерастворимой в *n*-гептане.

Из данных, представленных на рис. 1, 2, видно, что активность катализитической системы $TiCl_3 - AlEt_2Cl$ возрастает по мере увеличения концентрации $LiBu$ или $MgPh_2$, достигая максимума в области эквимольных концентраций диэтилалюминийхлорида и металлоорганического соединения. Поскольку отдельно поставленные опыты показали, что система $LiBu - TiCl_3$ неактивна, а $MgPh_2 - TiCl_3$ сравнительно малоактивна в полимеризации пропилена, активирующее действие добавок $LiBu$ и $MgPh_2$ нельзя объяснить их участием в реакциях на поверхности трихлорида титана

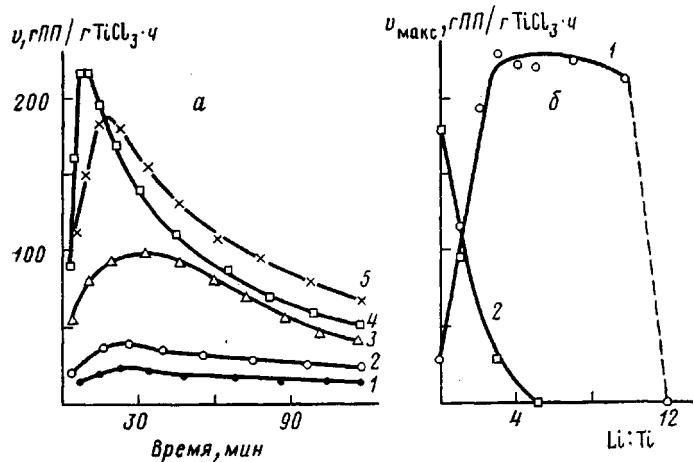


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации пропилена в *n*-гептане на катализитической системе $\text{LiBu} - \text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{TiCl}_3$ (1, 2, 4) и $\text{LiBu} - \text{Al}(i\text{зо}-\text{Bu})_3 - \text{TiCl}_3$ (3, 5) (а), а также зависимость максимальной скорости полимеризации от мольного соотношения $\text{Li} : \text{Ti}$ (б). а: $\text{Al} : \text{Ti} = 5$; $\text{Li} : \text{Al} = 0$ (1, 5); 0,2 (2, 3); 1,0 (4); б: 1 — AlEt_2Cl , 2 — $\text{Al}(i\text{зо}-\text{Bu})_3$

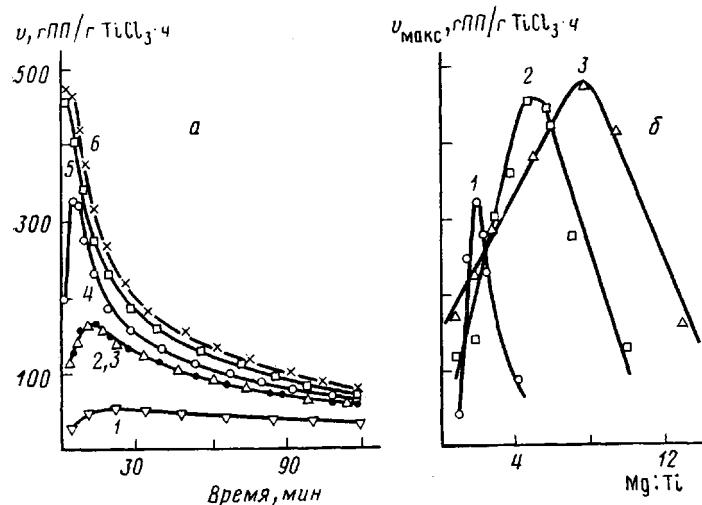
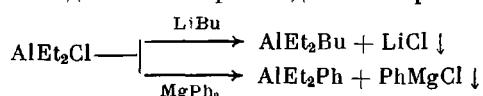


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации пропилена в смеси *n*-гептан — хлорбензол на катализитической системе $\text{MgPh}_2 - \text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{TiCl}_3$ (1, 2, 4—6) и $\text{AlEt}_2\text{Ph} - \text{TiCl}_3$ (3) (а), а также зависимость максимальной скорости полимеризации от мольного соотношения $\text{Mg} : \text{Ti}$ (б). а: 1 — $\text{Mg} : \text{Ti} = 0$, $\text{Al} : \text{Ti} = 5$; 2 — $[\text{Al}] = [\text{Mg}]$, $\text{Al} : \text{Ti} = 5$; 3 — $\text{Al} : \text{Ti} = 5$; 4—6 — $[\text{Al}] = [\text{Mg}]$, $\text{Al} : \text{Ti} = 3$ (4), 5 (5), 8 (6); б: $\text{Al} : \text{Ti} = 2$ (1), 5 (2), 8 (3)

с образованием более активных центров полимеризации. Учитывая способность литий- и магнийорганических соединений вступать в обменные реакции с алкилалюминийхлоридами [10], можно предположить протекание таких обменных реакций в условиях наших опытов (о чем свидетельствует выпадение осадков LiCl и PhMgCl при смешивании компонентов катализитических систем), что должно сопровождаться образованием AlEt_2R



Таким образом, наблюдаемое увеличение активности связано с образованием «*in situ*» более активного алюминийtrialкильного сокатализатора

тора вместо исходного AlEt_2Cl , который, как известно [11], менее активен вследствие наличия хлорного лиганда. Подтверждением вышесказанному служат результаты опыта, в котором в качестве сокатализатора использовали AlEt_2Ph , полученный смешением растворов AlEt_2Cl (0,26 ммоль) и MgPh_2 (0,26 ммоль). Выпавший осадок, близкий по составу к PhMgCl (найдено: Ph 0,24, Mg 0,25, Cl 0,255 ммоль), был отфильтрован, а фильтрат раствора AlEt_2Ph в *n*-гептане (найдено: Al 0,24, Mg 0,08 ммоль, Cl 0) использован в полимеризации. Как показано на рис. 2, *a* (кривые 2, 3), наблюдается практически полное совпадение кинетических кривых полимеризации пропилена на системах $\text{TiCl}_3 - \text{AlEt}_2\text{Ph}$ и $\text{TiCl}_3 - \text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{MgPh}_2$.

При концентрациях MgPh_2 , превышающих исходную AlEt_2Cl , наблюдается заметное снижение активности катализатора (рис. 2, *b*), что может быть вызвано либо конкурентной адсорбцией избытка MgPh_2 на поверхности TiCl_3 с образованием малоактивных центров, либо протеканием реакций обмена фенильными радикалами с присутствующими в системе соединениями Al [12]. Такие реакции приводят к образованию соединений Al с повышенным содержанием фенильных групп (вплоть до AlPh_3), которые, согласно данным [13], малоактивны в полимеризации пропилена.

В то же время отсутствие заметного уменьшения активности в области отношений $1 < \text{Li : Al} < 2$ (рис. 1, *b*), очевидно, связано с образованием стабильных комплексов LiBu с триалкилом алюминия (типа ат-комплексов) [6, 10, 14]), плохо растворимых в углеводородах. Это препятствует проявлению ингибирующего действия избыточного количества бутиллития в противоположность тому, что наблюдается в случае MgPh_2 . Однако при концентрациях $\text{Li : Al} > 2$ полимеризация вообще не идет, что, вероятно, вызвано полным связыванием сокатализатора в ат-комплекс ($\text{LiAlEt}_2\text{Bu}_2$).

С этой точки зрения интерес представляют результаты опытов по влиянию добавок LiBu на активность системы $\text{TiCl}_3 - \text{Al(изо-Bu)}_3$ (рис. 1, *b*), где Al(изо-Bu)_3 — высокоактивный триалкильный сокатализатор. В этом случае резкое торможение полимеризации происходит уже при низких концентрациях литийалкила, а при эквимольных количествах LiBu и Al(изо-Bu)_3 имеет место полное ингибирование процесса. Эти данные полностью согласуются с результатами исследования ингибирующего влияния MgPh_2 на активность системы $\text{TiCl}_3 - \text{Al(изо-Bu)}_3$ [5].

Достаточно сложный характер имеет зависимость изотактичности и ММ полипропилена от концентрации добавочного металлоорганического компонента (рис. 3). Вначале с увеличением концентрации LiBu и MgPh_2 происходит снижение стереоспецифичности систем, что, по-видимому, объясняется образованием вместо исходного высокоспецифичного сокатализатора AlEt_2Cl менее стереоспецифичных триалкильных соединений алюминия [11]. Дальнейший рост содержания изотактической фракции, вероятно, обусловлен появлением в системах повышенной концентрации AlEt_2R , что согласуется с увеличением изотактичности полимера, полученного на системе $\text{TiCl}_3 - \text{AlEt}_3$ в области высоких концентраций триэтилалюминия (рис. 3, кривая 1).

Таким образом, представленные экспериментальные результаты по полимеризации пропилена на системе $\text{TiCl}_3 - \text{AlEt}_2\text{Cl}$ показывает, что в отличие от систем, где магний-

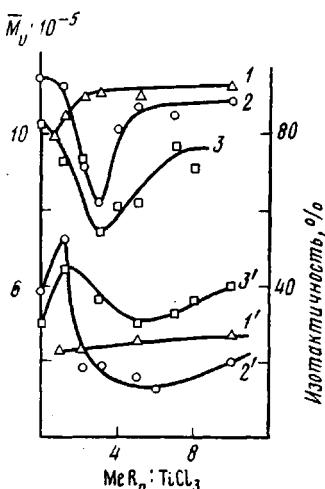


Рис. 3. Зависимость изотактичности (1–3) и M_w полипропилена (1'–3') от соотношения компонентов катализитических систем $\text{TiCl}_3 - \text{AlEt}_3$ (1, 1'), $\text{TiCl}_3 - \text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{LiBu}$ ($\text{Al : Ti} = 5$) (2, 2'), $\text{TiCl}_3 - \text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{MgPh}_2$ ($\text{Al : Ti} = 5$) (3, 3')

органические соединения применяются для восстановления $TiCl_4$ [15] в условиях, при которых они не принимают участия в образовании трихлорида титана, их активирующее влияние обусловлено участием в реакциях обменного типа, сопровождающихся образованием высокоактивных алюмоорганических сокатализаторов, не содержащих хлора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Radenkov Ph., Petrova T., Jelazkova D. *Europ. Polymer J.*, 1975, v. 11, № 4, p. 313.
2. Ерофеев Б. В., Валенко А. Я., Костян Л. П. *Изв. АН БССР. Сер. хим.*, 1981, № 5, с. 17.
3. Bissel R. E. Pat. 4276400 (USA), 1981.
4. Воронова Е. И., Ерофеев Б. В., Валенко А. Я. *Изв. АН БССР. Сер. хим.*, 1981, № 5, с. 30.
5. Валенко А. Я., Ерофеев Б. В., Воронова Е. И., Кушель М. И. *Изв. АН БССР. Сер. хим.*, 1983, № 4, с. 90.
6. Талалаева Т. В., Кочешков К. А. *Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий.* М.: Наука, 1971, с. 554.
7. Петрова Т., Железкова Д. *Нефт. и химия*, 1973, № 11, с. 373.
8. Malpass D. B., Fannin L. W. *J. Organometal. Chem.*, 1975, v. 93, № 1, p. 1.
9. Kissinger J. B., Hughes R. E. *J. Phys. Chem.*, 1959, v. 63, № 12, p. 2002.
10. Аллатова Н. М., Гавриленко В. В., Кесслер Ю. М., Осипов О. Р., Маслин Д. Н. *Комплексы металлоорганических, гибридных и галоидных соединений алюминия.* М.: Наука, 1970, с. 12.
11. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. *Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах.* М.: Химия, 1976, с. 148.
12. Mole T., Surtess J. R. *Austr. J. Chem.*, 1964, v. 17, № 3, p. 310.
13. Фирсов А. П., Цветкова В. И., Чирков Н. М. *Высокомолек. соед.*, 1961, т. 3, № 8, с. 1161.
14. Makimoto T., Tsuruta T., Furukawa J. *Makromolek. Chem.*, 1961, B. 50, № 1, S. 116.
15. Licchelli J.-A., Haward R. N., Parsons I. W., Caunt A. D. *Polymer*, 1981, v. 22, № 5, p. 667.

Институт физико-органической
химии АН БССР

Поступила в редакцию:
19.I.1984