

УДК 541.64:547(258.2+313.3)

**СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА В
ПРИСУТСТВИИ ГРАФИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
АЛКИЛТИАНТРИХЛОРИДОВ**

© 1993 г. П. М. Недорезова, О. И. Адров, И. Ш. Гузман, Ф. С. Дьячковский

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 09.06.92 г.

Проведено исследование каталитических свойств систем на основе алкилтитантрихлоридов и диалкилалюминийхлоридов в процессе полимеризации пропилена в присутствии графита. Определены условия образования изотактического полипропилена на этих системах. На основании данных ЭПР-спектроскопии сделан вывод, что восстановления титана в присутствии графита не происходит и полимеризация пропилена идет на соединениях четырехвалентного титана.

При исследовании полимеризации пропилена с использованием коллоидно-дисперсных систем на основе $TiCl_4$ и $(C_2H_5)_2AlCl$ и гомогенных катализаторов на основе ацетилацетонатных и алcoxипроизводных титана обнаружено, что при формировании металлокомплексных катализаторов в присутствии графита существенно возрастает их активность и стереоспецифичность [1 - 3]. Дальнейшие исследования показали, что при закреплении $(C_2H_5)_2AlCl$ и $TiCl_4$ на графите в определенных условиях не происходит восстановления титана даже при дополнительной подаче $(C_2H_5)_2AlCl$ и C_3H_6 [4]. Известно также, что каталитическая система триметилсилилметилтитантрихлорид совместно с диизобутилалюминийхлоридом (1 : 1) инициирует 1,4-циклическую полимеризацию изопрена, причем определены условия, при которых титан в активном центре сохраняет степень окисления +4 [5].

Можно было ожидать, что в каталитических системах на основе алкилтитантрихлоридов совместно с R_2AlCl в присутствии графита возможно образование достаточно устойчивых алкильных соединений на основе четырехвалентного титана. Так как вопрос о возможности получения изотактического полипропилена с использованием соединений четырехвалентного титана является дискуссионным, целесообразно исследовать возможность получения изотактического полипропилена с использованием ряда органотитантихлоридов совместно с R_2AlCl ($R = C_2H_5$, $iso-C_4H_9$) в присутствии графита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали соединения общей формулы $R'TiCl_3$ (R' – неопентил, изобутил и неофил), синтезированные согласно работе [6]. Полимеризацию пропилена проводили в среде жидкого

мономера при температурах 30 и 70°C. По окончании процесса полимеризации определяли выход твердого полимера и его стереорегулярный состав путем экстракции в *n*-гептане. Формирование каталитических систем на основе $R'TiCl_3$ и R_2AlCl (R – этил или изобутил) проводили двумя способами: первый способ – на поверхность высокодисперсного графита предварительно наносился $R'TiCl_3$ и затем в присутствии мономера вводили R_2AlCl ; второй способ – в реактор загружали в инертной атмосфере графит, затем подавали C_3H_6 , R_2AlCl и $R'TiCl_3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные, характеризующие эффективность и стереоспецифичность действия алкилтитантрихлоридов при полимеризации пропилена. Видно, что в отсутствие графита под действием каталитической системы на основе неопентилтитантрихлорида в сочетании с $(C_2H_5)_2AlCl$ твердый полипропилен не образуется. Жидкий продукт на 50% состоит из фракции, растворимой в холодном *n*-гептане. При введении в состав катализатора графита, предварительно обработанного соединением титана, образуется твердый ПП, причем содержание в нем атактической фракции достигает 22.6% (опыт 2). Если же формирование каталитической системы $R'TiCl_3$ – $(C_2H_5)_2AlCl$ –графит проводить по второму способу, то образуется ПП с содержанием нерегулярной фракции около 4.3 - 4.4% при степени изотактичности 92 мас. % (опыты 3, 4). Таким образом, как это было показано для систем на основе $TiCl_4$ и ряда гомогенных систем, катализаторы на основе алкилтитантрихлоридов в сочетании с $(C_2H_5)_2AlCl$ в присутствии графита дают возможность получать полипропилен с достаточно высоким выходом изотактического продукта.

Таблица 1. Влияние условий полимеризации на выход и свойства полипропилена ($[C_3H_6] = 10$ моль/л)

Опыт, №	Каталитическая система	Температура полимеризации, °C	Время полимеризации, мин	Выход ПП, кг ПП / г Ti ч	Φ_1 , %	Φ_2 , %	Выход изотактического ПП		Выход атактического ПП
							кг ПП / г Ti ч		
1	$Me_3CCH_2TiCl_3 - (C_2H_5)_2AlCl$	70	60	Олигомеры	50	-	-	-	-
2	$Me_3CCH_2TiCl_3 -$ графит- $(C_2H_5)_2AlCl$	70	60	2.4	22.6	-	-	-	-
3	$Me_3CCH_2TiCl_3 - (C_2H_5)_2AlCl -$ графит	30	40	0.45	4.3	-	-	-	-
4	$Me_3CCH_2TiCl_3 - (C_2H_5)_2AlCl -$ графит	70	55	2.5	4.4	92	2.3	0.11	
5	$PhMe_2CCH_2TiCl_3 - (C_2H_5)_2AlCl -$ графит	70	60	2.25	6	84	1.89	0.135	
6	$Me_2CHCH_2TiCl_3 - iso-Bu_2AlCl -$ графит	70	60	0.6	22	-	-	-	
7	$Me_2CHCH_2TiCl_3 - (C_2H_5)_2AlCl -$ графит	70	90	1.7	15	75	1.28	0.253	

Примечание. Φ_1 , Φ_2 – процентное содержание фракции ПП, растворимой в холодном и кипящем гептане соответственно; $Me_3CCH_2TiCl_3$ – неопентилтитантрихлорид; $PhMe_2CCH_2TiCl_3$ – неофилтитантрихлорид; $Me_2CHCH_2TiCl_3$ – изобутилтитантрихлорид.

На рис. 1 представлены кинетические кривые полимеризации пропилена, полученные при использовании каталитических систем на основе алкилтитанхлоридов. Для сравнения приведена кинетическая кривая процесса, инициируемого системой $TiCl_4 - (C_2H_5)_2AlCl$ -графит. Полученные данные свидетельствуют о том, что суммарная скорость процесса и его кинетические параметры в значительной степени зависят от природы органического заместителя при атоме титана. При этом активность каталитических систем уменьшается в ряду



Соответственно в этом ряду увеличиваются процент и выход атактической фракции, уменьшаются степень изотактичности образующихся полимеров (от 96–98% для систем на основе $TiCl_4$ до 75% для системы на основе изобутилтитантрихлорида) и выход изотактической фракции. Интересно отметить, что в этом же ряду падает термическая стабильность исследуемых титаноорганических соединений. На основании полученных результатов можно считать, что только в присутствии графита исследуемые каталитические системы на основе титаноорганических соединений образуют изотактические центры роста. Известно, что

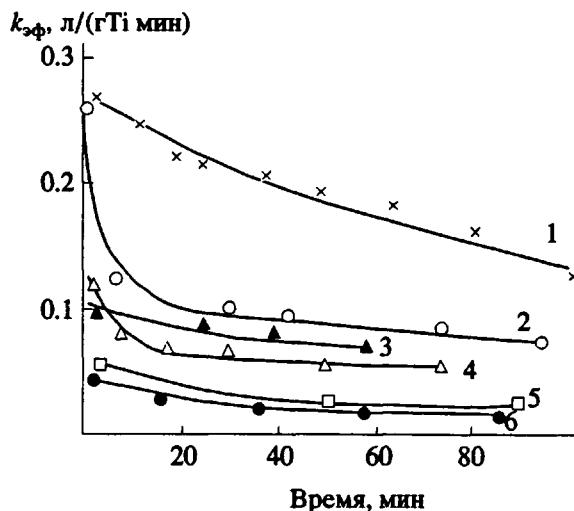


Рис. 1. Изменение каталитической активности в ходе полимеризации на каталитических системах: $TiCl_4 - (C_2H_5)_2AlCl$ -графит (1), $Me_3CCH_2TiCl_3 - (C_2H_5)_2AlCl$ -графит (2), $PhMe_2CCH_2TiCl_3 - (C_2H_5)_2AlCl$ -графит (3), $Me_2CHCH_2TiCl_3 - (C_2H_5)_2AlCl$ -графит (4), $Me_2CHCH_2TiCl_3 - (iso-Bu)_2AlCl$ -графит (5) и $Me_3CCH_2TiCl_3 - (C_2H_5)_2AlCl$ (6). $[C_3H_6] = 10$ моль/л, $70^\circ C$, $Al : Ti = 15 - 20$.

стереоспецифичность центра роста в значительной степени зависит от размера алкильной группы, связанной с переходным металлом, и увеличивается соответственно при замене метильной на этильную, бутильную или фенильную группы [7]. Обратная зависимость, полученная в настоящей работе, заставляет полагать, что внедрение олефина происходит по связи $Ti-C_2H_5$, образующейся либо путем замены Cl на этильную группу алюминийорганического компонента, либо при обмене алкильных групп между соединениями алюминия и титана. Характер заместителя при атоме титана влияет не только на природу активных центров полимеризации, но и на их число. Вопреки ожиданиям, каталитические системы на основе $R'TiCl_3$ менее активны, чем системы на основе $TiCl_4$. Обращает на себя внимание также тот факт, что при использовании в качестве сокатализатора дизобутилалюминийхлорида вместо диэтилалюминийхлорида заметно падает выход изотактического полипропилена.

Исследование каталитической системы $R'TiCl_3-(C_2H_5)_2AlCl$ -графит (R' – неопентил) методом ЭПР показало отсутствие восстановления титана в трехвалентное состояние. Катализатор при этом формировали следующим образом (второй способ): на графит сначала подавали раствор диэтилалюминийхлорида в *n*-гептане, а затем раствор титанорганического соединения ($Al : Ti = 15 : 1$, содержание титана ~1 мас. % на графит). Сформированный катализатор обеспечивает максимальную активность в полимеризации и образование полимера с наибольшим содержанием изотактической фракции. Изменение способа формирования катализатора (первый способ) приводит к появлению в системе сигнала

ЭПР трехвалентного титана и значительному уменьшению скорости получения изотактического полипропилена.

Таким образом, использование алкилтитантрихлоридов в качестве компонента катализитических систем стереоспецифической полимеризации пропилена в присутствии графита подтверждает образование изоспецифических активных центров на поверхности, включающих органические производные четырехвалентного титана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Еникэлов Н.С., Галашина Н.М., Шевченко В.Г., Недорезова П.М., Филиппов П.Т., Цветкова В.И., Пономаренко А.Т., Бендерский В.С., Дьячковский Ф.С., Грицев В.Г., Григоров Л.Н. А.с. 1240761 СССР // Б.И. 1986. № 24.
2. Галашина Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С., Еникэлов Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 3. С. 620.
3. Недорезова П.М., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 375.
4. Недорезова П.М., Саратовских С.Л., Колбаков И.В., Цветкова В.И., Бабкина О.Н., Дьячковский Ф.С. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 1. С. 174.
5. Адрор О.И., Гузман И.Ш., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 4. С. 881.
6. Гузман И.Ш., Адрор О.И., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Металлоорган. химия. 1990. Т. 3. № 6. С. 1334.
7. Trigo J., Sacchi M.C., Locatelli P. // Makromol. Chem. 1986. B. 187. N. 9. S. 2145.

Stereospecific Polymerization of Propylene in the Presence of Graphite in Catalytic Systems Based on Alkyltitanium Trichlorides

P. M. Nedorezova, O. I. Adrov, I. Sh. Guzman, and F. S. D'yachkovsky

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract – The catalytic properties of systems based on alkyltitanium trichlorides and dialkylaluminium chlorides were studied during the polymerization of propylene in the presence of graphite. The conditions of the formation of isotactic polypropylene in these systems were determined. ESR spectroscopy data allowed us to conclude that titanium was not reduced in the presence of graphite, and the polymerization of propylene occurred on the derivative of titanium(IV).