

УДК 541.64:547(313+258.2)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ ГОМОГЕННЫХ МОНОКОМПОНЕНТНЫХ ТИТАНОРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 1994 г. Г. П. Белов*, Х. Р. Гюлумян*, М. Б. Сергеева**, Н. Б. Беспалова**

* Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская область, п/о Черноголовка

** Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 20.03.93 г.

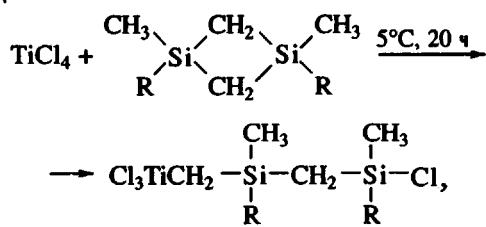
Изучена кинетика полимеризации этилена в среде *n*-гептана, толуола и хлористого этила в присутствии бензильных производных титана ($C_6H_5CH_2)_nTiX_m$, где X – группы C_3H_5 , Cl и OC_2H_5 ; $n = 2 - 4$, $m = 1 - 2$ и полимеризация этилена и пропилена под действием кремнийтитанорганических катализаторов: 2,2,4,4-тетраметил-4-хлор-2,4-дисилабутилтитантрихлорида и 2,4-диметил-2,4-диэтил-4-хлор-2,4-дисилабутилтитантрихлорида. Отмечается высокая стабильность кремнийтитансодержащих катализаторов, которые не теряют активности в течение нескольких месяцев при хранении их в инертной атмосфере при комнатной температуре. Активность этих катализаторов значительно повышается при обработке их диэтилалюминийхлоридом.

Известны многочисленные би- и поликомпонентные гомогенные катализитические системы полимеризации олефинов [1]. Сведений об использовании гомогенных монокомпонентных катализаторов имеется мало [2 - 4]. В этих работах сообщается только о выходах полимеров за определенный интервал времени при различных температурах в зависимости от типа используемых в качестве катализаторов бензильных комплексов титана и циркония и отсутствуют сведения о кинетике полимеризации.

В настоящей работе исследовано влияние природы растворителя и температуры на кинетику полимеризации олефинов в присутствии различных монокомпонентных катализаторов на основе бензильных соединений титана, а также 2,2,4,4-тетраметил-4-хлор-2,4-дисилабутилтитантрихлорида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию олефинов проводили на металлической и вакуумно-циркуляционной установках, описанных в работе [5]. Очистку и сушку реагентов, толуола, гептана, бензола и хлористого этила проводили по методикам, описанным в работе [5]. Катализаторы 2,2,4,4-тетраметил-4-хлор-2,4-дисилабутилтитантрихлорид (I) и 2,4-диметил-2,4-диэтил-4-хлор-2,4-дисилабутилтитантрихлорид (II) получали с выходами >90% по реакции



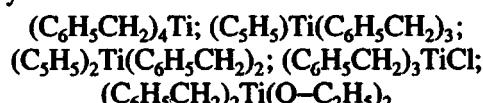
где R = CH_3 (I) и C_2H_5 (II).

Бензильные производные титана и ванадия синтезировали аналогично методике [2].

В отличие от большинства алкилтитантрихлоридов соединения I и II устойчивы в инертной атмосфере при комнатной температуре в течение нескольких месяцев.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические кривые полимеризации этилена в присутствии



приведены на рис. 1а. Видно, что замещение одного или двух бензильных радикалов на циклопентадиенильную группу приводит к резкому снижению катализитической активности, которое в определенной мере коррелирует с понижением электронной плотности на атоме титана [6]. Это может указывать на взаимосвязь данных параметров. Замена одной бензильной группы на хлор в тетрабензилтитане существенно изменяет характер кинетики полимеризации. Процесс полимеризации в этом случае протекает с явным ускорением во времени.

Влияние температуры и природы растворителя на кинетику полимеризации этилена было изучено при использовании тетрабензилтитана. Увеличение температуры повышает скорость полимеризации этилена (рис. 1б). Наблюдаемая энергия активации, рассчитанная из этих данных, составляет 41.8 кДж/моль. Природа растворителя, по-видимому, не оказывает значительного влияния на скорость и кинетику полимеризации этилена (рис. 1в).

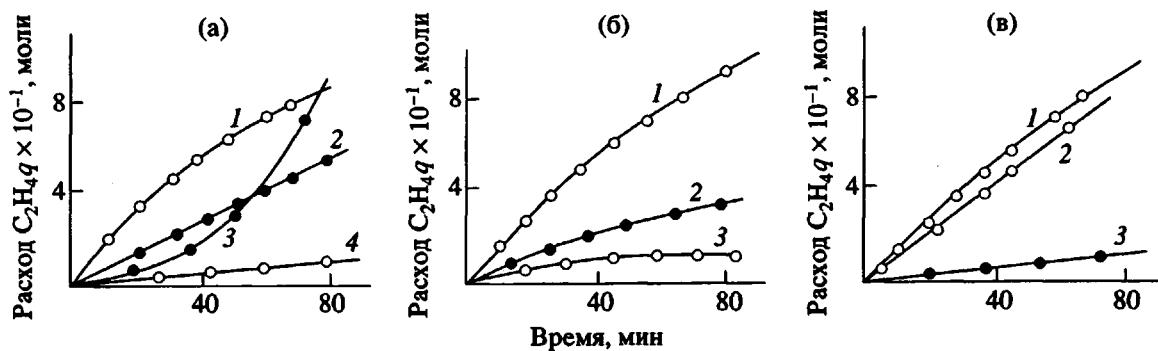


Рис. 1. Влияние природы титанорганического соединения (а), температуры (б) и растворителя (в) на кинетику полимеризации этилена. а – $C_2H_4 = 0.6$ моль/л, 80°C , растворитель – гептан (100 мл), $\text{Ti} = 1 \times 10^{-2}$ моль/л: 1 – $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$; 2 – $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$; 3 – $\text{ClTi}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$; 4 – $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$. б – $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4 = 1 \times 10^{-2}$ моль/л; $C_2H_4 = 0.6$ моль/л; растворитель – гептан (100 мл); $T = 80$ (1), 50 (2) и 20°C (3). в – Условия аналогичны “б”, но для гептана и толуола температура 80°C , для хлористого этила – 20°C . Растворитель: 1 – гептан, 2 – толуол, 3 – хлористый этил.

Бензильные соединения титана и ванадия, имеющие в своем составе по крайней мере две аллоксильные группы, например $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_2$ или $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{V}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$, в изученных условиях не проявляют каталитической активности ни в ароматических, ни в хлорсодержащих алифатических углеводородных растворителях.

Интересно отметить, что при введении тетрабензилтитана в реактор, содержащий в качестве растворителя хлористый этил, в газовой фазе обра-

зуется (до 5–10 об. %) и затем расходуется бутен-1. Этого не наблюдается, если в тех же условиях в качестве растворителя использовать толуол или бензол.

В работе [4] отмечалось, что соединение I может вести полимеризацию этилена в среде гептана при температуре выше 100°C и давлении более 10 атм. Мы обнаружили, что это соединение может стать активным монокомпонентным катализатором полимеризации этилена и пропилена при

Удельный выход полиолефинов при полимеризации этилена и пропилена на титанорганических катализаторах

Соединение титана	Температура, $^\circ\text{C}$	Растворитель	Удельная активность, г ПЭ/(моль Ti ч атм)
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Ti}$	80	Гептан	2100
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Ti}$	80	Толуол	1950
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Ti}$	20	Хлористый этил	200
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)$	80	Гептан	1050
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiCl}$	80	»	2300
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	80	»	220
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_2$	80	»	Отсутствует
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{V}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$	80	»	»
$\text{Cl}_3\text{TiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	30	Гептан	70
	30	Бензол	1950
	30	Толуол	2800
	20	»	2400
	10	»	1900
	70	»	250
	30*	»	470
	30**	»	600
	30***	»	32
CH_3TiCl_3	0	Гептан	920 [7]

* Полимеризация пропилена (условия см. на рис. 3).

** Полимеризация пропилена после полимеризации этилена.

*** Полимеризация пропилена на катализаторе I, не обработанном $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$.

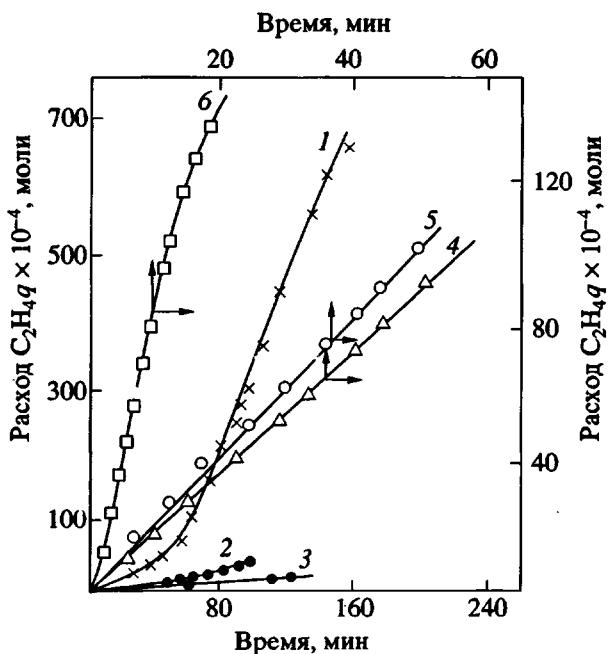


Рис. 2. Кинетика полимеризации этилена на катализаторе I (3.84×10^{-2} моль/л) в бензole и гептане в отсутствие и в сочетании с алюминийорганическими соединениями. 1 – $p = 405$ мм рт. ст., 30°C, в бензole. 2 – $p = 421$ мм рт. ст., 70°C, в бензole. 3 – $p = 370$ мм рт. ст., 30°C, в гептане. 4 – молярное отношение $AlMeOX/1 = 2.4$ ($M_{AlMeOX} = 1930$), 70°C, $p = 405$ мм рт. ст. 5 – молярное отношение $AlEt_2Cl/1 = 2.6$, 70°C, $p = 405$ мм рт. ст. 6 – молярное отношение $AlEt_2Cl/1 = 2.6$, 30°C, $p = 405$ мм рт. ст.

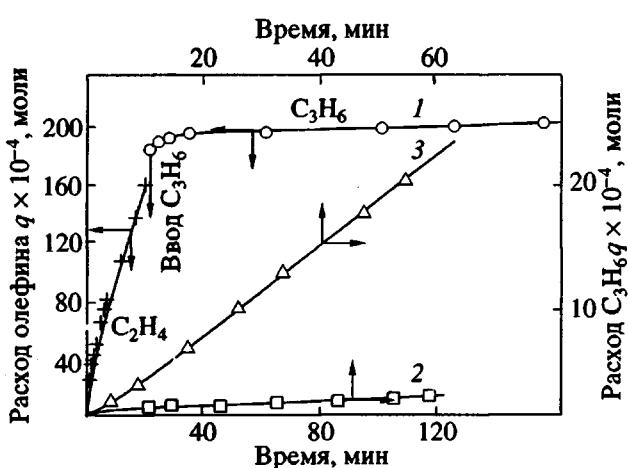
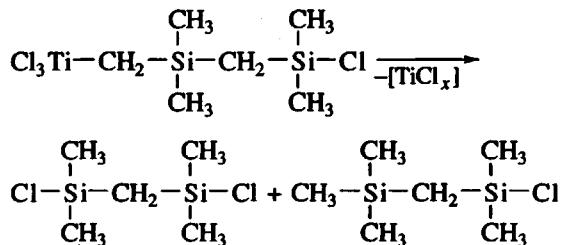


Рис. 3. Кинетика полимеризации пропилена. 1 – после полимеризации этилена [I] = 3.84×10^{-2} моль/л, молярное отношение $AlEt_2Cl : Ti = 2.4$, 30°C, $p_{C_2H_4} = 500$ мм рт. ст., $p_{C_3H_6} = 630$ мм рт. ст.; 2 – сразу же после подачи пропилена $p_{C_3H_6} = 405$ мм рт. ст.; 3 – после выдержки катализатора I в атмосфере пропилена при 20°C, условия полимеризации такие же, как и для кривой 1.

температуре 30 - 70°C и давлении мономера даже менее 1 атм, если вместо растворителя *n*-гептана использовать бензол или толуол. Каталитическая активность соединения I незначительно превышает активность соединения II, поэтому в работе приведены основные результаты, полученные на катализаторе I. Полимеризация этилена на катализаторе I в среде толуола при температуре 30°C происходит с индукционным периодом (рис. 2), который длится 30 - 40 мин, затем скорость полимеризации возрастает и достигает стационарного значения, при этом удельная активность составляет 2800 г ПЭ/моль Ti ч атм.

Повышение температуры до 70°C резко снижает скорость полимеризации (рис. 1, кривая 2), что, видимо, связано, с процессом дезактивации активных центров. Ранее [4] нами было показано, что при этой температуре происходит термическое разложение титанорганического соединения, в результате которого образуются органосилианы



Низкая скорость полимеризации наблюдается при проведении реакции в насыщенном углеводороде, в данном случае в гептане (рис. 1, кривая 3) и достигает удельной активности до 70 г ПЭ/моль Ti ч атм.

Наличие индукционного периода, вероятно, связано с тем, что именно в присутствии этилена происходит образование каталитически активной титан-алкильной связи, о чем свидетельствуют результаты полимеризации этилена на катализаторе I в присутствии алкилирующих агентов, таких как полиметилалюмоксан $-(AlCH_3O)_n$ ($n = 33$) и $Al(C_2H_5)_2Cl$.

Как видно из рис. 2 (кривые 4 - 6), полимеризация этилена начинается сразу же после подачи этилена и идет без индукционного периода, причем независимо от природы алюминийорганического соединения скорость полимеризации в обоих случаях практически одинакова (кривые 4 и 5).

При понижении температуры до 30°C (кривая 6) скорость полимеризации возрастает в ~4 раза.

Из таблицы, в которой обобщены данные по каталитической активности использованных в работе катализаторов, следует, что соединение I катализирует полимеризацию этилена и пропилена. При этом скорость полимеризации пропилена (32 г ПП/моль Ti ч атм) в ~100 раз ниже скорости полимеризации этилена (2800 г ПЭ/моль Ti), что наблюдается и при использовании известных катализаторов типа Циглер-Натта [1].

Дополнительная обработка соединения I диэтилалюминийхлоридом приводит к повышению удельной активности катализатора I при полимеризации пропилена более чем на порядок (470 и 600 г ПП/моль Ті ч атм). При этом, как видно из рис. 3 скорость полимеризации пропилена в изученных условиях постоянна во времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
2. Giannini U., Zochini U., Albizzati E. // J. Polym. Sci. B. 1970. V. 8. № 6. P. 405.
3. Ballard D.G.H., Van Lienden P.W. // Makromolek. Chem. 1972. B. 154. S. 177.
4. Сергеева М.Б. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХХС АН СССР, 1987.
5. Белов Г.П. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1969.
6. Рощупкина О.С., Шульга Ю.М., Вышинская Л.И., Бородько Ю.Г. // Координационная химия. 1975. Т. 1. № 9. С. 1257.
7. Чуканова О.М., Хрущ Н.Е. // Металлоорганическая химия. 1989. Т. 2. № 4. С. 739.

The Polymerization of Olefins in the Presence of Homogeneous Monocomponent Organotitanium Catalysts

G. P. Belov*, Kh. R. Gyulumyan*, M. B. Sergeeva**, N. B. Bespalova**

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moskovskaya oblast', 142432 Russia

**Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

Abstract – Ethylene polymerization kinetics was studied in a medium of *n*-heptane, toluene and ethyl chloride in the presence of benzyl derivatives of titanium $(C_6H_5CH_2)_nTiX_m$, where X groups OC_5H_5 , Cl, and OC_2H_{15} ; $n = 2 - 4$, $m = 1 - 2$. The polymerization of ethylene and propylene took place using organosilicon catalysts: 2,2,4,4-tetramethyl-4-chloro-2,4-disilylbutyl titaniumtrichloride and 2,4-dimethyl-2,4-dimethyl-2,4-diethyl-4-chloro-2,4-disilylbutyltitanium trichloride. The organosilicontitanium catalysts displayed a high stability and did not lose their activity for a period of several months, when stored in an inert atmosphere at room temperature. The activity of these catalysts considerably increases when they are treated with diethylaluminium chloride.