

НЕКОТОРЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНЫХ
МЕТАЛЛОГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*Е. П. Тепеницына, М. И. Фарберов, А. М. Кутынин,
Г. С. Левская*

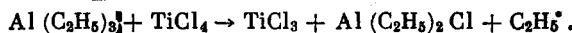
Работы в области полимеризации олефинов и диолефинов приобрели в последнее время весьма большое значение. Значительная часть их посвящена полимеризации в присутствии катализаторов, предложенных впервые Циглером, для полимеризации этилена при нормальном давлении на основе триалкилалюминия и четыреххлористого титана [1].

Натта [2] на основе видоизмененных катализаторов Циглера (с применением твердого треххлористого титана) удалось получить ряд полимеров α -олефинов и диолефинов, обладающих замечательной регулярностью структуры, в том числе и регулярным пространственным расположением — «стереорегулярностью». Такие структуры Натта называл «изотактическими» и «синдиотактическими» в отличие от нерегулярных «атактических» структур. Такая стереорегулярность структуры придает этим полимерам высокую степень кристалличности и связанные с ней высокие механические свойства.

В ряде работ освещаются свойства различных стереорегулярных полимеров олефинов [3, 4] и диолефинов [5, 6], полученных при помощи катализаторов указанного выше типа. Исследованиями в этой области широко занимаются и в нашей стране [7—10].

О природе катализаторного комплекса

В литературе уделяется много внимания описанию свойств стереорегулярных полимеров, а также возможным схемам механизма полимеризации. Очень мало известно о природе самого катализатора; между тем более точные сведения по последнему вопросу позволили бы лучше регулировать процесс полимеризации и ближе подойти к пониманию его механизма. Нами была проведена работа по изучению катализаторной системы триэтилалюминий—четыреххлористый титан. Триэтилалюминий при взаимодействии с четыреххлористым титаном восстанавливает последний по реакции



Подобного рода реакции известны для магнийорганических соединений [11]. Реакция происходит сразу при сливании реагентов и характеризуется выпадением осадка или изменением цвета раствора. Цвет, консистенция и состав осадка зависят от молярного соотношения (MC) компонентов катализатора $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_4$.

Наши опыты показали, что степень восстановления четырехвалентного титана зависит от MC, температуры и продолжительности реакции. При $MC = 1$, комнатной температуре (20°) и небольшой продолжительности реакции идет по уравнению (1). В этом случае восстановление идет

только до трехвалентного титана. При повышении температуры наблюдалось дальнейшее восстановление титана до двухвалентного состояния. В жидкой фазе по соотношению алюминия и хлора определяется хлористый диэтилалюминий ($\text{Al} : \text{Cl} = 0,76$), в осадке по соотношению $\text{Ti} : \text{Cl} = 0,49$ определяется треххлористый титан (табл. 1).

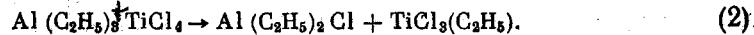
Таблица 1

Состав катализаторной системы при разных молекулярных соотношениях $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_4$ (при 20°)

MC	Взято				Состав продуктов реакции								
	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$		TiCl_4		Жидкая фаза				Осадок				
	$\text{Al}_{\text{общ}},$ г	$\text{Al}_{\text{акт}},$ г	Ti, г	Cl, г	Al, г	Ti, г	Cl, г	Al : Cl	навеска на анализ	Al, г	Ti, г	Cl, г	Ti : Cl
1	0,0320	0,0222	0,0394	0,1165	0,0366	—	0,0308	0,72	—	0,0378	0,0770	0,49	
1	0,0270	0,0190	0,0339	0,1009	0,0265	—	0,0284	0,67	0,1330	—	0,0290	0,0585	0,49
2	0,0594	0,0380	0,0339	0,1009	0,0625	—	0,0500	0,76	0,0982	—	0,0270	0,0318	0,85
2	0,0620	0,0380	0,0339	0,1009	0,0575	—	0,0497	0,76	0,0968	—	0,0246	0,0302	0,815
0,5	0,0270	0,0162	0,0576	0,1700	0,0252	—	0,0305	0,53	0,1936	—	0,0557	0,1122	0,49
0,5	0,0270	0,0162	0,0576	0,1700	0,0286	—	0,0290	0,56	0,2103	—	0,0572	0,1330	0,43

Приложение. Соотношение $\text{Ti} : \text{Cl}$ в $\text{TiCl}_4 = 0,338$; $\text{TiCl}_3 = 0,45$; $\text{TiCl}_2 = 0,675$. Время перемешивания до фильтрования 15 мин.; время опыта до промывки 2–3 часа; соотношение $\text{Al} : \text{Cl}$ в жидкой фазе рассчитывали по Алакт.

Разность в весе осадка и суммы, определенных анализом в осадке $\text{Ti} + \text{Cl}$, составляющая от 12 до 35% для разных МС, заставляет предполагать, что осадок состоит из титанорганических соединений:

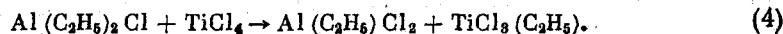


В таком соединении титан при анализе определяется в виде трехвалентного.

Дальнейшее восстановление при повышении температуры можно представить себе следующим образом:



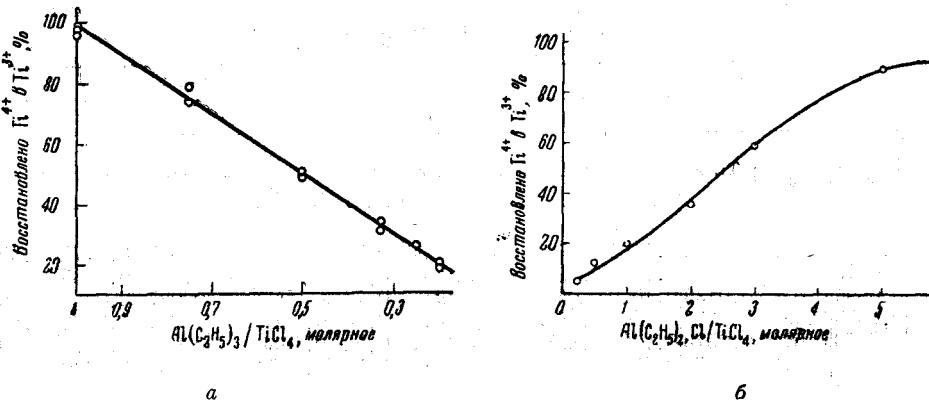
т. е. роль восстановителя играет полученный по реакции (2) хлористый диэтилалюминий. При $\text{MC} < 1$, т. е. при избытке четыреххлористого титана, восстановление до Ti^{3+} происходит строго эквивалентно введенному количеству триэтилалюминия, если реакцию вести 1–3 мин. при 20°. Так, если $\text{MC} = 0,5$, то в приведенных выше условиях восстанавливается точно 50% четыреххлористого титана (рис. 1, а). Эта реакция соответствует уравнению (2). При более длительном времени реакции восстанавливается дополнительное количество четыреххлористого титана за счет восстановления хлористым диэтилалюминием, полученным в реакции (2):



Соотношение $\text{Al} : \text{Cl}$ в жидкой фазе для $\text{MC} = 0,5$ и при большой продолжительности реакции имеет величину, среднюю между соотношением для хлористого диэтилалюминия (0,76) и для двуххлористого этилалюминия (0,38), т. е. в жидкой фазе находится смесь этих двух соединений.

Реакция (4) идет значительно медленнее, чем (2), что подтверждают и специальные опыты, поставленные с алкилгалогенидами алюминия. Хлористый диэтилалюминий, как можно видеть из рис. 1, б, восстанавливает при $\text{MC} = 1$ и 20° за 15 мин. всего лишь 17% четыреххлористого титана,

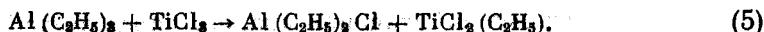
тогда как триэтилалюминий в этих условиях полностью восстанавливает титан до трехвалентного. Двуххлористый этилалюминий практически не обладает восстанавливающей способностью: за 60 мин. при $MС = 10$ восстанавливается всего около 5% четыреххлористого титана. Сесквихлорид этилалюминия (т. е. эквимолекулярная смесь хлористого диэтилалюминия и двуххлористого этилалюминия, получающаяся на первой стадии

Рис. 1. Восстановление $TiCl_4$.

а — триэтилалюминием (при 20°, продолжительность реакции 8 мин.); б — хлористым диэтилалюминием (при 20°, продолжительность реакции 15 мин.)

синтеза триэтилалюминия из алюминия и хлористого этила) проявляет восстанавливающие свойства пропорционально содержанию в нем хлористого диэтилалюминия.

При $MС > 1$, т. е. при избытке триэтилалюминия, восстановление идет дальше трехвалентного состояния. Здесь имеет место реакция:



В осадке соотношение $Ti : Cl$ значительно больше, чем в $TiCl_3$ и даже в $TiCl_2$ (табл. 1), что подтверждает предположение о более глубоком характере восстановления титана. В жидкой фазе определен $Al(C_2H_5)_2Cl$.

При взаимодействии бис-(цикlopентадиенил)титандихлорида с $Al(C_2H_5)_3$ Натта [12] получил синее кристаллическое вещество состава $(C_6H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$. Это вещество тоже вызывает полимеризацию этилена, хотя и более медленную, чем при применении смеси $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$. Натта [13] приписывает указанному выше веществу следующее строение:



Нами не наблюдалось образование таких устойчивых комплексов. Все количество алюминия, введенное в реакцию с раствором $Al(C_2H_5)_3$, определялось нами в жидкой фазе (табл. 1); в осадке, после тщательной промывки его на фильтре изооктаном, алюминия не было найдено.

Многократно поставленными опытами нами однозначно установлено, что ни получаемый осадок, ни жидкую фазу сами по себе в отдельности не вызывают полимеризации этилена. Однако добавка к осадку раствора триэтилалюминия, а к жидкой фазе — $TiCl_4$ делает их снова активными. На эту же особенность указывает и Циглер. Можно, таким образом, с достаточной достоверностью принять, что катализаторами полимеризации являются непрочные поверхностные комплексы, получающиеся при взаимодействии алкилгалогенидов титана с триалкилалюминием.

Активность триэтилалюминия в реакциях стереорегулярной полимеризации и ее определение

При работах в области полимеризации в присутствии металлорганических комплексных катализаторов (типа Циглера) приходится иметь в виду значительную невоспроизводимость экспериментов, которая в большой степени объясняется неустойчивостью растворов триэтилалюминия и уменьшением их активности во времени. Снижение активности связано с большой чувствительностью триэтилалюминия к кислороду воздуха, с которыми он образует этоксиоединения: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ [14]. Наши опыты показали, что замена уже одной этильной группы на этоксигруппу дает вещество, совершенно не способное к восстановлению четыреххлористого титана. Так как катализическая способность триэтилалюминия непосредственно связана с его восстанавливющей способностью по отношению к соединениям четырехвалентного титана, становится понятным снижение его активности при соприкосновении с воздухом. Таким образом, контроль активности препаратов триэтилалюминия является весьма важным для опытов по полимеризации.

Методы анализа триэтилалюминия, предложенные Циглером [15] (определение алюминия и этильных групп), не дают представления об изменении его активности, так как образование некоторого количества этоксиоединений мало отражается на результатах анализа. Бониц предложил метод определения активности, основанный на способности триэтилалюминия образовывать комплексы с электронодонорными соединениями. Комплексы триэтилалюминия с изохинолином или хинолином в присутствии **диэтилалюминийгидрида** (как своеобразного индикатора) дают цветные переходы, аналогичные переходам в ацидиметрии. Этоксиоединения таких комплексов не дают.

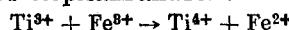
В начале своей работы мы пользовались методом Боница для определения активности растворов триэтилалюминия, но он требует специального получения индикатора — диэтилалюминийгидрида, что достаточно трудно осуществить в лаборатории; однако главным недостатком этого метода являются нечеткие переходы при титровании. Поэтому, когда нами было установлено, что триэтилалюминий при небольшой продолжительности реакции и $M<1$ восстанавливает строго эквивалентное количество четырехвалентного титана (рис. 1), мы отработали методику определения

Таблица 2

Сравнение методов анализа активности триэтилалюминия

$\text{Al}_{\text{общ}} \text{ по трилону B, г}$	По методу Боница		По восстановлению TiCl_4		$A_1 - A_2, \%$
	$\text{Al}_{\text{акт.}}, \text{г}$	Активность $A_1, \%$	$\text{Al}_{\text{акт.}}, \text{г}$	Активность $A_2, \%$	
0,0403	0,0381	94,5	0,0378	94,0	+0,5
0,0490	0,0380	77,5	0,0380	77,5	0,0
0,0490	0,0100	22,0	0,0131	26,8	-4,8
0,0284	0,0090	31,7	0,0082	29,1	+2,6
0,0506	0,0336	66,2	0,0320	65,0	+1,2
0,0506	0,0190	37,6	0,0200	39,5	-1,9

активности по восстановленному титану [16]. Метод заключается в определении количества титана, восстановленного известным объемом раствора триэтилалюминия за 3 мин. Восстановленный трехвалентный титан обрабатывают **железоаммонийными квасцами**, а образовавшееся двухвалентное железо оттитровывают перманганатом:

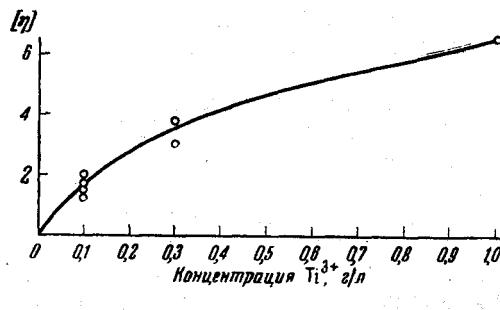


Новый метод определения активности и метод Боница дают сравнимые результаты (табл. 2).

Предложенный нами метод имеет, однако, существенные преимущества: он не требует специального получения труднодоступного диэтилалюминийгидрида, дает четкие переходы при титровании и характеризует растворы триэтилалюминия по их способности восстанавливать соединения четырехвалентного титана, т. е. по свойству, которое рассматривается как первая стадия реакции в присутствии металлогорганических комплексных катализаторов этого типа.

Влияние некоторых факторов на молекулярный вес и выход полиэтилена

Изучение катализаторного комплекса и наличие простой и удобной методики контроля активности триэтилалюминия позволили нам работать с определенной катализаторной системой и получать достаточно вос-



a

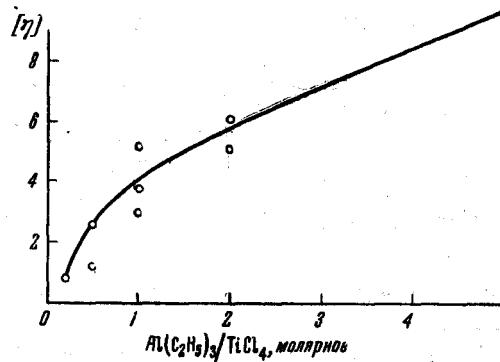


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости полиэтилена

а — от концентрации Ti^{3+} ($MC = 1$); б — об молярного соотношения $Al(C_2H_5)_3 : TiCl_4$ (концентрация восстановленного Ti 0,3 г/л)

производимые опыты по полимеризации этилена. Многократные попытки постановки кинетических опытов оказались неудачными — во всех случаях скорость полимеризации оказывается настолько большой, что нет гарантии протекания процесса в кинетической области (особенно в начале процесса), и наиболее вероятно протекание реакции в диффузационной области. Более воспроизводимыми и достаточно достоверными являются опыты по выявлению влияния различных факторов на молекулярный вес полимера, но и в этом случае следует иметь в виду разброс результатов.

Молекулярный вес полимера, выраженный через характеристическую вязкость, зависит от концентрации трехвалентного титана (в г/л) в системе при одном и том же $MC = 1$, и увеличивается с повышением этой концентрации (рис. 2, а).

Молекулярный вес зависит также от молекулярного соотношения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_4$ и существенно увеличивается с увеличением МС при одной и той же концентрации восстановленного титана (рис. 2, б), т. е. молекулярный вес увеличивается с ростом концентрации триэтилалюминия. Соответственно молекулярному весу изменяется и температура плавления полимера (рис. 3).

Выход полимера (в кг/г-моль $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) несколько падает с увеличением МС при одной и той же концентрации восстановленного титана (рис. 4).

Избыток четыреххлористого титана ($\text{MC} < 1$) приводит к существенному снижению молекулярного веса (рис. 2, б). Столь же существенно молекулярный вес изменяется при введении в состав катализатора $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ или при замене $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ сесквихлоридом этилалюминия (табл. 3).

Полимеры, имеющие пониженный молекулярный вес ($[\eta] < 1,5 - 2$), характеризуются малыми относительными удлинениями и хрупкостью.

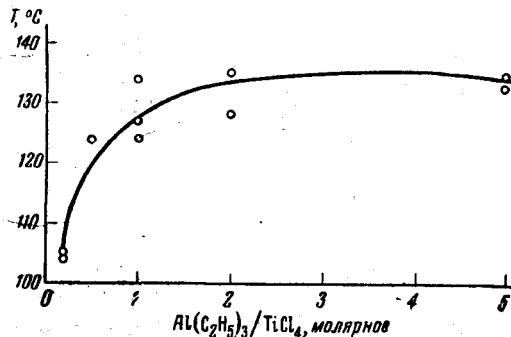


Рис. 3. Зависимость т. пл. полиэтилена от молярного соотношения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_4$ (концентрация $\text{Ti}^{3+} = 0,3 \text{ г/л}$)

Таблица 3

Влияние введения сесквихлорида этилалюминия в состав катализатора на молекулярный вес полимера

МС	Характеристическая вязкость для системы	
	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_4$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{TiCl}_4$
15	—	1,62
4	9,80	1,90
2	5,10	1,70
1	4,00	1,50

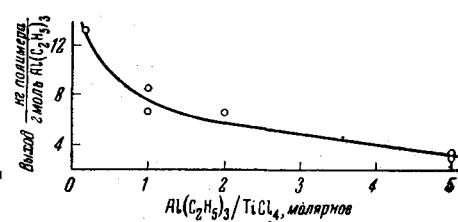


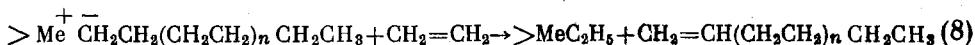
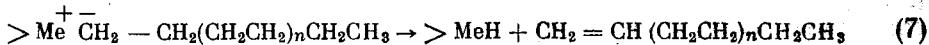
Рис. 4. Выход полимера в зависимости от молярного соотношения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_4$ (концентрация $\text{Ti}^{3+} = 0,3 \text{ г/л} = \text{const}$)

Обсуждение результатов в свете современных представлений о механизме стереорегулярной полимеризации

Одной из характерных особенностей стереорегулярной полимеризации является обязательное наличие твердой фазы, на поверхности которой и осуществляется процесс полимеризации. В нашем случае для системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$ показано, что такой твердой фазой является нерастворимый в углеводородах алкилгалогенид титана низшей валентности, образующийся при взаимодействии обоих компонентов катализатора.

Твердая фаза способна адсорбировать алкилы или гидриды некоторых металлов с малым ионным радиусом ($\text{Al}, \text{Zn}, \text{Be}, \text{Li}$) [17], давая с ними неустойчивые поверхностные комплексы. В этих комплексах металлоалкилы и металлогидриды находятся в поляризованном состоянии со сдвигом электронов в сторону образования карбанионов или гидрид-ионов, что и является первым элементарным актом цепного процесса анионной полимеризации [18]. Такие поверхностные комплексы направляют молекулы мономера в определенное положение. Реакция протекает в результате включения мономера между катализаторным комплексом и растущей цепью. При подходе к поляризованной связи $\text{Me}^+ : \bar{\text{C}}$ молекула мономера

сама поляризуется, приобретая способность вступать в макромолекулу (6). Пока идет рост цепи, полимерная молекула остается прикрепленной одним концом к поверхности комплекса и растет «подобно волосу из корня» [18]. Таким образом, реакция имеет место в адсорбционном слое, где обеспечивается высокая концентрация молекул мономера и перевод их в активированное состояние. Этим объясняется возможность полимеризации в очень мягких условиях — при низких давлениях и температурах. Этилен в этих условиях полимеризуется с большой скоростью при нормальном давлении и комнатной температуре, в то время как инициированная кислородом полимеризация этилена проводится при 180—200° и давлении ~1500 ат.



Обрыв цепи происходит при самопроизвольном диспропорционировании молекулы полимера (7) или при переносе цепи мономером (8); при этом регенерируется металгидрид или металлалкил, начинающие новую цепь полимеризации.

Наблюдаемый нами рост молекулярного веса полимера с увеличением концентрации трехвалентного титана при постоянном МС = 1 (рис. 2, а) может быть объяснен, исходя из общих представлений о факторах, влияющих на молекулярный вес полимера в условиях стереорегулярной полимеризации. Они определяются уравнением [19]:

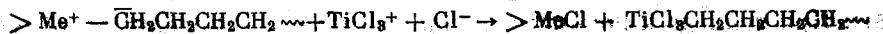
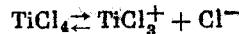
$$\bar{P}_n = \frac{k_p m_a}{k_{ts} + k_{tm} \cdot m_a + k_{ti} \cdot i},$$

где \bar{P}_n — средняя степень полимеризации; k_p — константа скорости реакции роста цепи; m_a — концентрация адсорбированного мономера; k_{ts} — константа скорости реакции самопроизвольного переноса цепи; k_{tm} — константа скорости реакции переноса цепи мономером; k_{ti} — константа скорости реакции обрыва цепи примесями; i — концентрация примесей.

С увеличением общей поверхности твердой фазы (т. е. с увеличением количества Ti^{3+} в системе), способной адсорбировать мономер, концентрация m_a в системе увеличится. При этом можно ожидать, что значение числителя в уравнении увеличится в большей степени, чем знаменателя, и \bar{P}_n возрастет.

В наших опытах молекулярный вес полимера заметно повышается с увеличением МС при одной и той же концентрации Ti^{3+} , т. е. с увеличением концентрации $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (рис. 3, б). Наши исследования катализаторного комплекса показали, что с увеличением МС имеет место более глубокая степень восстановления титана, что не может не сказаться на характере поверхности. Возможно, что в этом случае ее адсорбционная способность возрастает, что обусловливает увеличение концентрации адсорбированного мономера m_a и рост \bar{P}_n . Кроме того, избыток $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ способствует более полному связыванию примесей (кислород, влага и др.) с выводом их из сферы реакции.

Снижение молекулярного веса, наблюдаемое нами при применении избытка TiCl_4 (рис. 2, б), можно, по нашему мнению, объяснить обрывом цепи ионом хлора, протекающим по следующей схеме:



Обрыв цепи ионом хлора, по-видимому, ведет к снижению молекулярного веса полимера и в случае большого содержания двуххлористого этиалюминия в составе катализатора:



Наши данные о влиянии некоторых факторов на молекулярный вес полимера несколько расходятся с данными Натта, который изучал полимеризацию, применяя систему $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_3$ [10]. Натта наблюдал снижение молекулярного веса полимера с увеличением концентрации TiCl_3 в системе, и он объясняет это возможным обрывом цепи примесями, содержащимися на поверхности твердого TiCl_3 , вносимого в систему извне (т. е. увеличением значения $k_{ti} \cdot i$ в уравнении для \bar{P}_n). В наших условиях твердая фаза образуется непосредственно в полимеризационном сосуде при взаимодействии $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с TiCl_4 , что исключает возможность этого побочного влияния. Твердый TiCl_3 , использованный Натта, представляет собой систему, в отношении поверхности отличную от нашей.

Экспериментальная часть

Очистка азота. Всю работу по исследованию катализаторной системы и полимеризации проводили в атмосфере азота, подвергавшегося специальной очистке от кислорода и осушки. Для очистки от кислорода азот пропускали через нагретую до 400° контактную печь, наполненную медным катализатором на силикагеле [20]. Из печи азот поступал в систему очистки, состоявшую из ряда последовательных колонок — с концентрированной H_2SO_4 , хлористым кальцием, едким натром, фосфорным ангидридом, окисью алюминия и специальной колонки, заполненной стеклянными бусами, смоченными сесквихлоридом этиалюминия.

Триэтилалюминий получали из хлористого этила и алюминиевых стружек в две стадии по методу Гроссе и Мэвити, существенно улучшенному в нашей лаборатории [21]. Наш метод дает возможность относительно просто получать значительные количества триэтилалюминия.

Получение хлористого диэталюминия из сесквихлорида этиалюминия основано на способности двуххлористого этиалюминия при нагревании с NaCl давать твердый комплекс, от которого легко можно отогнать хлористый диэталюминий [22]. Хлористый диэталюминий — бесцветная легкоподвижная жидкость, загорающаяся на воздухе; т. кип. $103^\circ/12$ мм.

Найдено %: Al 22,30; Cl 29,20
 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{AlCl}$. Вычислено %: Al 22,40; Cl 29,40

Двуххлористый этиалюминий получали по методике Кочешковым и Несмеяновым [23].

Диэталюминий гидрид синтезировали по измененной методике Циглера [15]. В колбу с мешалкой и обратным холодильником вводили дисперсию LiH в эфире, к которой добавляли эфирный раствор хлористого диэталюминия; содержимое колбы перемешивали в течение 4 час. при $30-40^\circ$. $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ отгоняли в вакууме, т. кип. $97^\circ/10$ мм.

Найдено %: Al 30,3
 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Al}$. Вычислено %: Al 31,4

Анализ алюминийорганических соединений. Отбор проб для анализа производили в токе азота пипеткой или во взвешенную ампулку для элементарного анализа. Отобранные пробу переносили в колбу Эрленмейера, куда предварительно заливали раствори-

тель (изооктан, бензин, эфир), и разлагали водой. Алюминий определяли трилоном Б по методике, разработанной Охтенским химкомбинатом; хлор определяли по методу Фольгарда.

Этиловые группы определяли в приборе Церевитинова по Циглеру [15] по количеству выделившегося газа при разложении алюминийорганического соединения спиртом.

Определение активности растворов $Al(C_2H_5)_3$. Под «активностью» раствора $Al(C_2H_5)_3$ мы понимаем процентное отношение содержания «активного» алюминия ($Al_{акт}$), т. е. алюминия, входящего в состав собственно триэтилалюминия, к общему содержанию алюминия ($Al_{общ}$), определяемому трилоном Б.

а) По Боницу. Мы применяли несколько видоизмененный метод Боница [14]. В пробирку для анализа, заполненную азотом, заливали 5 мл глицерина и добавляли несколько капель диэтилалюминийгидрида, который оттитровывали хинолином до красного окрашивания. Затем пипеткой вводили анализируемый раствор триэтилалюминия. Цвет жидкости в пробирке при этом изменялся и становился желтым. Титрованием точно замеренным количеством хинолина цвет в пробирке снова доводили до красного.

$Al_{акт}$ рассчитывали по формуле

$$Al_{акт} = \frac{n \cdot c \cdot 27}{a \cdot M} \text{ г/мл},$$

где n — количество раствора хинолина, пошедшее на титрование; c — концентрация хинолина, г/мл; M — мол. вес хинолина; a — объем пробы, взятой для анализа, мл.

б) По восстановлению $TiCl_4$. В колбу, заполненную сухим чистым азотом, заливали 50 мл изооктана и вводили через гребенку анализируемый раствор триэтилалюминия и раствор $TiCl_4$, взятый в избытке (рис. 5).

Образующийся осадок перемешивали 1—3 мин. и разрушали водой при сильном перемешивании до обесцвечивания верхнего слоя. Определение Ti^{3+} проводили по методике, описанной Соловьевой и Табаковой [24].

Расчет производили по формуле

$$Al_{акт} = \frac{v_{KMnO_4} \cdot T_{KMnO_4}}{v_{Al(C_2H_5)_3}} \text{ г/мл},$$

где v_{KMnO_4} — количество 0,1 н. $KMnO_4$, пошедшее на титрование; T_{KMnO_4} — количество Al (в г), соответствующее 1 мл 0,1 н. $KMnO_4$; $v_{Al(C_2H_5)_3}$ — объем раствора триэтилалюминия, взятого для анализа, мл.

Степень восстановления титана определяли так же, как активный алюминий, но расчет проводили по методике, данной Соловьевой и Табаковой [24].

Определение состава твердой фазы. Осадок отфильтровывали на фильтре из пористого стекла № 3, промывали изооктаном, высушивали в вакууме при 60—70° в течение 4—6 час. и взвешивали прямо на фильтре. Для определения содержания Ti и Cl осадок растворяли в разбавленной азотной кислоте и определяли Ti при помощи купферона [25], а Cl — по Фольгарду.

Анализ жидкой фазы. К фильтрату вместе с промывными изооктаном добавляли воду, подкисленную HNO_3 , и отгоняли изооктан. В оставшемся кислом водном растворе определяли алюминий при помощи трилона Б и хлор — по Фольгарду.

Полимеризация этилена. В стакан для полимеризации (рис. 6), заполненный азотом, заливали 150 мл изооктана (изооктан перед опытом перегоняли в присутствии сесквитиоксидиа этилалюминия) и вводили рассчитанные количества растворов $Al(C_2H_5)_3$ и $TiCl_4$ через гребен-

ку. Полученный катализаторный осадок перемешивали в токе азота 15 мин. при 20°, после чего начинали подавать этилен. Конец полимеризации определяли по прекращению повышения температуры или по образованию густой непромешивающейся массы полимера. Полимер обрабатывали и промывали метанолом или этанолом и сушили при 80—90°.

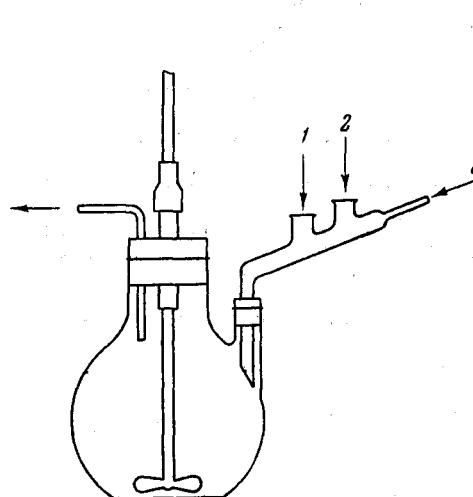


Рис. 5

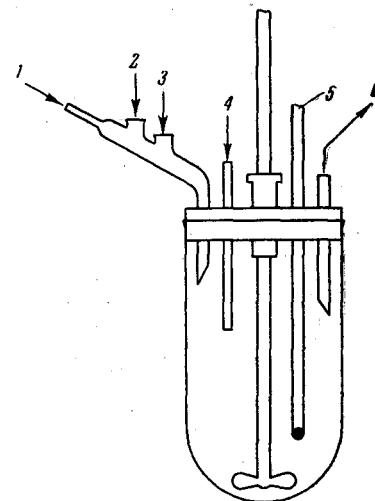


Рис. 6

Рис. 5. Прибор для определения активности растворов триэтилалюминия по восстановленному титану

1 — растворы AlEt_3 и TiCl_4 , 2 — изооктан, 3 — азот

Рис. 6. Стакан для полимеризации этилена

1 — азот; 2 — изооктан; 3 — растворы AlEt_3 и TiCl_4 ; 4 — этилен, 5 — термометр, 6 — холодильник

Характеристическую вязкость полимера определяли из относительной вязкости растворов трех концентраций для каждого образца при 110° в ксиоле.

Выводы

1. Изучено взаимодействие компонентов катализаторной системы Циглера — четыреххлористого титана с триэтилалюминием. Показано, что степень восстановления титана зависит от молярного соотношения компонентов катализатора, температуры и продолжительности реакции.

2. Изучен состав твердой и жидкой фаз, получающихся при подготовлении катализатора. Показано, что в твердой фазе отсутствуют устойчивые титан-алюминийорганические комплексы. На основании полученных результатов выдвинуто представление о природе катализаторного комплекса.

3. Предложен метод определения активности растворов триалкилалюминия в реакции стереорегулярной полимеризации, основанный на способности последнего к восстановлению четырехвалентного титана.

4. Изучена зависимость молекулярного веса полиэтилена от ряда факторов.

5. Полученные результаты обсуждены в свете современных представлений о механизме стереорегулярной полимеризации. Сделана попытка уточнения этих представлений.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ziegler, E. Holzkamp, Angew. Chem., 67, 545, 1955.
2. G. Natta, Makromol. Chem., 16, 213, 1955.
3. G. Natta, G. Corradini, P. Bassi, J. Polymer Sci., 20, 251, 1956.
4. G. Natta, G. Corradini, Makromol. Chem., 16, 77, 1955.
5. S. E. Horne, J. P. Kiehl, J. J. Shipman, E. A. Newton, E. A. Willson, Ind. Eng. Chem., 48, 784, 1956.
6. G. Natta, G. Corradini, U. Porri, Atti Acad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 20, 728, 1956.
7. Б. А. Кренцель, А. В. Топчиев, Л. Г. Сидорова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 500.
8. А. В. Топчиев, И. М. Толчинский, Б. А. Кренцель. Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1958, 375.
9. Г. А. Разуваев, Л. М. Бобинова, В. С. Этлис, Ж. общ. хим. 28, 1623, 1958.
10. А. С. Шевляков, В. С. Этлис, К. С. Микснер, Л. М. Дегтярева, Г. Т. Федосеева, М. М. Кучеренко. Докл. АН СССР, 122, 1076, 1958.
11. D. F. Hermann, W. K. Nelson, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3882, 1953.
12. G. Natta, U. Gianini, G. Mazzanti, J. Amer. Chem. Soc., 79, 2975, 1957.
13. G. Natta, J. Amer. Chem. Soc., 80, 756, 1958.
14. E. Bonitz, Chem. Ber., 88, 742, 1955.
15. K. Ziegler, Liebigs Ann. Chem., 589, 91, 1954.
16. Е. П. Тепеницына, М. И. Фарберов, Науч. докл. высшей шк., хим. 1958, 765.
17. G. Natta, Angew. Chemie, 68, 393, 1956.
18. F. Eirich, H. Mark, Kunststoffe-Plastics, № 2, 136, 1956.
19. G. Natta, Makromolek. Chem. 24, 258, 1957.
20. Л. М. Конторович, Ф. М. Рапопорт, Труды ГИАП, Госхимиздат, 1953, т. 1, стр. 202.
21. С. И. Крюков, А. М. Кутын, Г. С. Левская, Е. П. Тепеницына, З. Ф. Уставщикова, М. И. Фарберов, Изв. ВУЗ, хим., 1958, стр. 86.
22. K. Ziegler, H. Martin, Makromolek. Chem., 18/19, 186, 1956.
23. К. А. Кочешков, А. Н. Несмеянов, «Синтетические методы в области металлоганических соединений элементов III группы», изд. АН СССР, 1945, вып. 4, стр. 85.
24. Е. Г. Табакова, З. В. Соловьева, Заводск. лабор. 22, 1417, 1956.
25. А. Лассье — «Анализ силикатов», Изд. ин. лит., М., 1954, стр. 74.

STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF ETHYLENE IN THE PRESENCE
OF COMPLEX ORGANOMETALLIC CATALYSIS

E. P. Tepenitsyna, M. I. Farberov, A. M. Kutyn, G. S. Levskaya

Summary

In a study of the catalytic system triethylaluminum—titanium tetrachloride it was found that the degree of titanium reduction depends upon the molar ratio of the catalyst components and the temperature and duration of the reaction. Analysis of the catalyst complex showed that it contained no stable titanium—aluminum formations and led to the conclusion that the polymerization catalysts are the unstable surface complexes of aluminumalkyls with the solid precipitate.

Based on the linear relationship found between the amount of added «active» triethylaluminum and the quantity of reduced titanium in the region of molar $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$ ratios less than unity a simple method for determining the activity of triethylaluminum has been proposed.

A relation between the molecular weight of polyethylene and the molar ratio $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$ and amount of solid precipitate has been established.

The experimental results obtained have been discussed in light of modern views on the mechanism of polymerization in the presence of complex organometallic catalysts.