

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ КОМПЛЕКСНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

### I. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЛКИЛАЛЮМИНИЙХЛОРИДОВ И ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЯ С ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ ТИТАНОМ

*А. Г. Позамантир, А. А. Коротков, И. С. Лишанский*

Реакции металлорганических соединений с производными металлов: переменной валентности являются объектом систематических исследований, широко проводимых в последние годы. Повышенный интерес к этим реакциям является следствием результатов, полученных Циглером, Натта и др., и тесно связан с вопросами состава и строения комплексных металлорганических катализаторов.

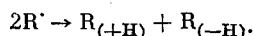
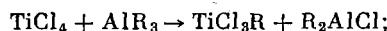
Впервые примененные Циглером для полимеризации этилена [1] эти катализаторы были далее модифицированы и успешно использованы для полимеризации целого ряда виниловых мономеров и диеновых углеводородов. При всем разнообразии катализитических систем подобного рода общим для всех признаком является использование реакции металлорганического соединения с производными (главным образом галогенидами) тяжелых металлов: Mo, V, Ti, Zr и др.

Наибольшее значение приобрели комплексные катализаторы на основе алюминийалкилов и хлоридов титана. Состав их изучался рядом авторов.

Натта показал [2], что состав продуктов взаимодействия триэтилалюминия и четыреххлористого титана зависит от соотношения реагентов и меняется во времени. Так, молярное соотношение Cl/Ti в осадке уменьшается от 2,7 до 0,7 при изменении отношения  $(C_2H_5)_3Al/TiCl_4$  от 1 до 4, а отношение Al/Ti соответственно возрастает от 0,2 до 0,4. Количественные данные относительно влияния температуры и концентрации реагентов на скорость реакции в указанной работе не приведены.

Фридлендер и Оита [3] определяли количество трехвалентного титана, образующегося при взаимодействии  $TiCl_4$  с  $C_4H_9Li$  и  $(изо-C_4H_9)_3Al$ , и показали, что последний восстанавливает  $Ti^{4+}$  до  $Ti^{3+}$  быстрее и полнее. При эквимолярных соотношениях реагентов восстановление до  $Ti^{3+}$  протекает количественно лишь с незначительным образованием  $Ti^{2+}$ .

Рассматривая механизм реакции, Фридлендер предполагает образование неустойчивых титанорганических соединений в качестве промежуточных продуктов и их последующее гомолитическое расщепление с образованием свободных радикалов:



Аналогично могут протекать вторичные процессы за счет образующихся алкилалюминийхлоридов. В случае триэтилалюминия (ТЭА) в таких процессах участвуют диэтилалюминийхлорид (ДЭА) иmonoэталюминий-

дихлорид (МЭА):



Состав продуктов реакции  $AlR_3$  с четыреххлористым титаном будет зависеть от соотношения скоростей основной и вторичных реакций.

Ввиду того что при полимеризации этилена применяется как ТЭА, так и ДЭА и, кроме того, ДЭА и МЭА образуются в ходе реакции восстановления  $TiCl_4$ , то представляет интерес изучение указанных реакций с точки зрения влияния соотношения компонентов, температуры и продолжительности реагирования на состав конечных продуктов. Кроме того, есть основания полагать, что активные комплексы, которые образует  $TiCl_3$  с каждым из рассматриваемых здесь алюминийалкилов, не равнозначны по своим катализитическим свойствам, что может приводить к образованию полимера, не однородного по структуре и физико-механическим свойствам.

В качестве первого этапа исследования полимеризации этилена катализаторами на основе  $TiCl_4$  и указанных алюминий-алкилов нами было проведено сравнительное изучение реакции восстановления  $Ti^{4+}$  до  $Ti^{3+}$  при действии на  $TiCl_4$  МЭА, ДЭА и ТЭА<sup>1</sup>.

### Экспериментальная часть<sup>2</sup>

Синтез алюминийорганических соединений проводили по методам, достаточно хорошо освещенным в литературе [5, 6, 7]. Полученные вещества перегоняли в вакууме и анализировали на содержание этильных групп, алюминия и хлора непосредственно перед употреблением.

ТЭА не содержал хлора, содержание этильных групп составляло 74% против 76,3% по теории, что соответствует содержанию 5—6% моноэтоксидаэтилалюминия. Содержание этильных групп в ДЭА составляло 46,1% (теоретич. 48,2%), в МЭА 21,6% (теоретич. 22,8%).

Дозировку компонентов производили в расчете на содержание неокисленных этильных групп.

Четыреххлористый титан применяли в виде чистого реактивного препарата, который подвергали дополнительной перегонке.

Реакцию алкилалюминийхлоридов с четыреххлористым титаном изучали как в растворах, так и в отсутствие растворителя, в качестве которого использовали фракцию бензина прямойгонки, выкипающую в интервале 100—115°. Бензин высушивали при помощи активной окиси алюминия и перегоняли над металлическим цинтием.

Реакцию МЭА и ДЭА с четыреххлористым титаном в отсутствие растворителя проводили в приборе, изображенном на рис. 1. Сосуд 1 перед употреблением прогревали в вакууме при 250° и продували азотом. Затем в один из карманов сосуда вводили четыреххлористый титан, а в другой — алюминийорганическое соединение. Реагенты вводили из дозировочных сосудов 2, причем отобранные количества контролировали повторным взвешиванием сосуда 1. Заполненный сосуд помещали в терmostat и присоединяли к системе, состоящей из U-образного манометра, газовой бюретки и гидравлического затвора, заполненного трансформаторным маслом. Реагенты приводились в соприкосновение осторожным наклоном сосуда 1.

Реакция между МЭА и ДЭА и четыреххлористым титаном в отсутствие растворителя протекает при комнатной температуре чрезвычайно энер-

<sup>1</sup> В период подготовки работы к печати нам стала известна работа Ковач и др. [4], в которой изучалась система «алкилалюминий — четыреххлористый титан». Приведенные в ней данные получены не в изотермических условиях, что затрудняет сравнение с нашими результатами.

<sup>2</sup> Экспериментальная часть выполнена при участии Красносельской.

гично, взрывоподобно; по этой причине слияние реагентов производили медленно, в течение 15—20 мин. В результате реакции образуется темно-коричневый осадок и выделяются газообразные продукты, содержащие этан и этилен. Наличие последнего в газе, определенное поглощением бромной водой, зависит от времени контакта газа с осадком и составляет от 1 до 10 %. Для определения выхода трехвалентного титана содержимое сосуда по окончании реакции подкисляли 10%-ным раствором серной

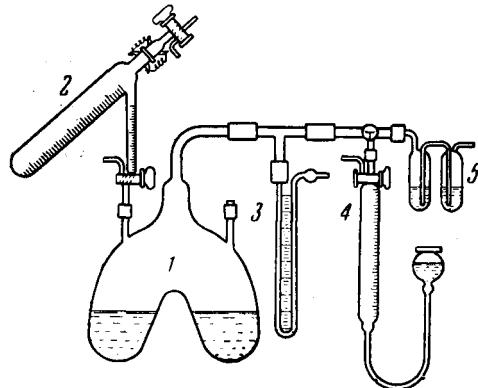


Рис. 1

Рис. 1. Схема прибора для проведения реакции в отсутствие растворителя  
1 — сосуд для смешения реагентов; 2 — дозировочный сосуд; 3 — манометр; 4 — газовая бюретка; 5 — гидравлический затвор

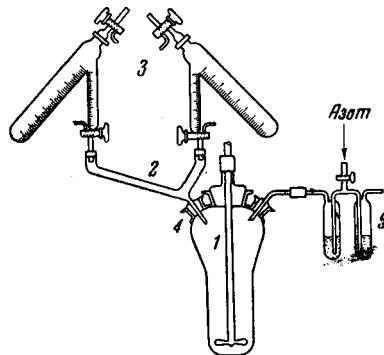


Рис. 2

Рис. 2. Схема прибора для проведения реакции в растворе  
1 — реактор; 2 — тройник; 3 — дозировочные сосуды; 4 — тубус со шлифом;  
5 — гидравлический затвор

кислоты. При этом выделялся этан и получался фиолетовый раствор, который переводили под азотом в мерную колбу, откуда отбирали аликовые пробы для титрования железоаммиачными квасцами в присутствии роданида аммония в качестве индикатора.

## Таблица

## Взаимодействие алюминийорганических соединений с четыреххлористым титаном

Металлорганическое соединение наименование	Четыреххлористый титан		$\frac{m \cdot R_nAlX_{3-n}}{TiCl_4} = n$	Темпера- тура, °C	Продол- житель- ность опыта	Выход $Ti^{3+}$ , мол. %	
	концен- трация, г/л	количе- ство, мл					
Моноэтилалюминийхлорид	47,0	3,0	41,7	5	1 : 1	20	20 мин. 20,7
	47,0	3,0	41,7	5	1 : 1	20	24 час. 50,1
	47,0	3,0	41,7	5	1 : 1	20	72 час. 71,3
	47,0	6,0	41,7	5	2 : 1	20	48 час. 93,5
	47,0	6,0	41,7	5	2 : 1	20	72 час. 100
	47,0	6,0	41,7	5	2 : 1	80	20 мин. 98,5
Диэтилалюминийхлорид	34,4	7,6	41,7	10	1 : 1	80	20 мин. 100
	34,4	3,8	41,7	10	0,5 : 1	80	20 мин. 79,2
	34,4	3,8	41,7	10	0,5 : 1	20	24 час. 75,1
Триэтилалюминий	23,0	5,4	41,7	15	0,33 : 1	20	20 мин. 37
	23,0	5,4	41,7	15	0,33 : 1	80	20 мин. 84
	23,0	10,8	41,7	15	0,67 : 1	80	20 мин. 100

Реакцию реагентов в растворах проводили в приборе, изображенном на рис. 2, помещенном в термостат. В сосуд 1 через тройник 2 дозировали из дозировочных сосудов 3 вначале раствор четыреххлористого титана (0,22 моль/л), а затем при работающей мешалке приливали в течение 30—40 сек. раствор алюминийорганического соединения. После этого отсоединяли дозировочные сосуды 3 вместе с тройником и перемешивали реакционную смесь заданное время. Затем через тубус 4 вводили 20 мл 10%-ного раствора серной кислоты, предварительно продутой азотом и содержащей индикатор; присоединяли бюретку и оттитровывали трехвалентный титан до появления розового окрашивания. В процессе титрования фиолетовая окраска раствора постепенно исчезает, и точка перехода к розовой окраске выражена четко.

В ряде опытов, продолжавшихся длительное время (70 час. и более), взаимодействие осуществляли в герметичных ампулах при непрерывном встряхивании.

В таблице приведены типичные условия проведения опытов в присутствии растворителя.

### Обсуждение результатов

Скорость реакции между  $TiCl_4$  и МЭА возрастает с повышением температуры. Так, если при  $20^\circ$  за первые два часа взаимодействия достигается ~20%-ный выход  $Ti^{3+}$ , а в дальнейшем реакция протекает с убывающей скоростью и через 3 суток достигается выход  $Ti^{3+} \sim 70\%$ , то при

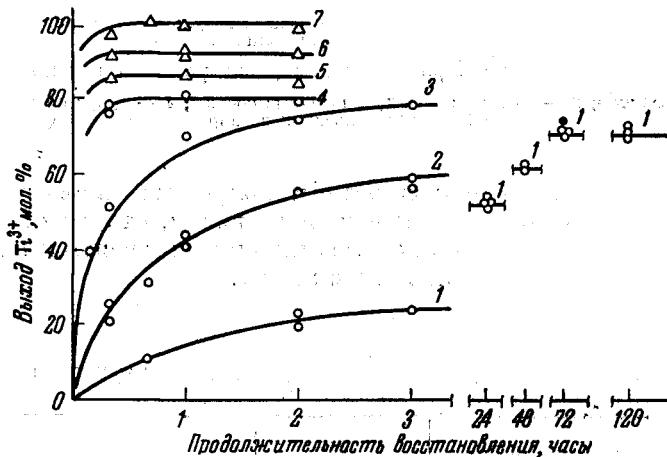


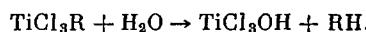
Рис. 3. Восстановление четыреххлористого титана монометилалюминийдихлоридом в растворе:  $C_2H_5AlCl_2$  0,37 моль/л;  $TiCl_4$  0,22 моль/л

Молярное отношение:  $C_2H_5AlCl_2 : TiCl_4 = n$ : 1 —  $20^\circ$ ,  $n = 1$ ; 2 —  $40^\circ$ ,  $n = 1$ ; 3 —  $60^\circ$ ,  $n = 1$ ; 4 —  $80^\circ$ ,  $n = 1$ ; 5 —  $60^\circ$ ,  $n = 1,2$ ; 6 —  $80^\circ$ ,  $n = 1,4$ ; 7 —  $80^\circ$ ,  $n = 2$

$80^\circ$  реакция практически прекращается приблизительно через 30 мин., причем выход  $Ti^{3+}$  достигает ~80% при эквимолярных количествах реагентов (см. рис. 3, кривые 1 и 4). Повышение температуры до  $100^\circ$  не приводит к дальнейшему увеличению выхода  $Ti^{3+}$ .

Таким образом в реакции  $TiCl_4$  с МЭА имеет место неполное восстановление  $Ti^{4+}$ , причем верхний предел выхода  $Ti^{3+}$  при молярном соотношении  $C_2H_5AlCl_2/TiCl_4 = 1$  составляет ~80%. Неполнота использования МЭА подтверждается также тем, что осадок, полученный в условиях многократного избытка четыреххлористого титана, при разложении водой выделяет углеводородные газы. По-видимому, часть МЭА связана в коор-

динационном комплексе или адсорбирована хлоридами титана. Возможно также, что реакционная смесь содержит титаноганические соединения, при разложении которых водой протекает следующая реакция:



Выход  $Ti^{3+}$  возрастает с увеличением  $n$  и при двукратном избытке МЭА, т. е. при  $n = 2$ , достигает 100% (ср. кривые 4, 5, 6 и 7, рис. 3).

Для реакции ДЭА с  $TiCl_4$  получены аналогичные зависимости в отношении влияния температуры и молярного соотношения реагентов на скорость реакции (рис. 4). При  $80^\circ$  выход трехвалентного титана, равный 80%, достигается при  $(C_2H_5)_2AlCl/TiCl_4 = 0,5$ , а полное восстановление четырехвалентного титана — при  $n = 1$  (рис. 4, кривые 4 и 7).

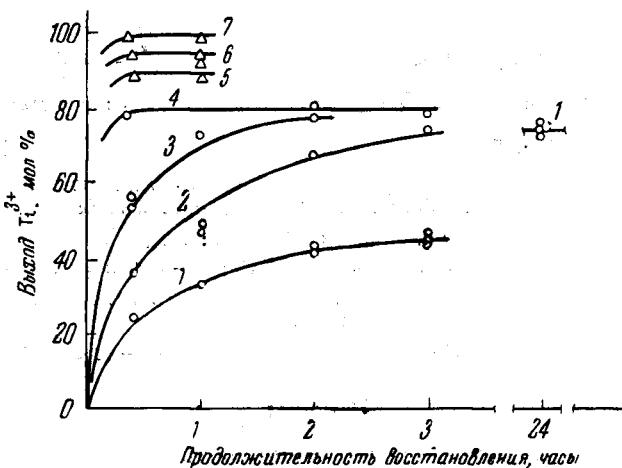


Рис. 4. Восстановление четыреххлористого титана диэтилалюминийхлоридом в растворе:  $(C_2H_5)_2AlCl$  0,28 моль/л,  $TiCl_4$  0,22 моль/л

Молярное отношение:  $(C_2H_5)_2AlCl : TiCl_4 = n$ ; 1 —  $20^\circ$ ,  $n = 0,5$ ; 2 —  $40^\circ$ ,  $n = 0,5$ ; 3 —  $50^\circ$ ,  $n = 0,5$ ; 4 —  $80^\circ$ ,  $n = 0,5$ ; 5 —  $80^\circ$ ,  $n = 0,6$ ; 6 —  $80^\circ$ ,  $n = 0,7$ ; 7 —  $80^\circ$ ,  $n = 1,0$ .

Реакция восстановления  $TiCl_4$  с ДЭА при комнатной температуре проходит быстрее, чем с МЭА; однако при  $40^\circ$  и выше скорости реакций существенно не различаются.

Взаимодействие четыреххлористого титана с ТЭА протекает с некоторыми отличиями. Характер зависимости скорости реакции от температуры и молярного соотношения реагентов остается таким же, как и в ранее рассмотренных случаях. При соотношении  $(C_2H_5)_3Al/TiCl_4 = 0,33$  (что эквивалентно по соотношению  $C_2H_5/TiCl_4 = 0,5$  для ДЭА и  $n = 1$  для МЭА) предельный выход трехвалентного титана при  $80^\circ$  составляет  $\sim 85\%$  (рис. 5, кривая 4). При комнатной температуре предельный выход ( $\sim 75\%$ ) достигается за 6 час. (рис. 5, кривая 1). При комнатной температуре удается заметить большую восстановительную способность первой из трех (вступающих в реакцию) этильных групп в молекуле ТЭА. Так, уже через 2 мин. после слияния реагентов достигается выход  $Ti^{3+} \sim 33\%$ , что соответствует количественному превращению ТЭА в ДЭА. Образующийся ДЭА реагирует далее значительно медленнее, что выражается наличием перегиба на кривой 1 (рис. 5). С увеличением  $n$  выход трехвалентного титана повышается и достигает 100% при  $n = 0,67$  (рис. 5, кривая 5).

Сравнение результатов, полученных для МЭА, ДЭА и ТЭА, показывает, что одинаковый предельный выход трехвалентного титана при  $80^\circ$  наблюдается при одинаковом молярном соотношении активных этильных

групп алюминийалкила и четыреххлористого титана  $m = C_2H_5/TiCl_4$ . Полнота восстановления четыреххлористого титана достигается при  $m = 2$  (рис. 6).

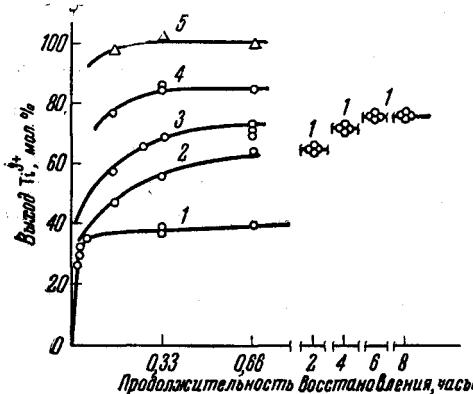


Рис. 5

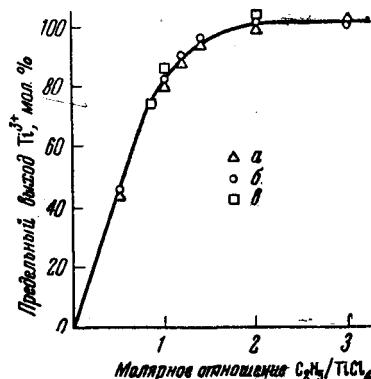


Рис. 6

Рис. 5. Восстановление четыреххлористого титана триэтилалюминием в растворе:  $(C_2H_5)_3Al$  0,20 моль/л;  $TiCl_4$  0,22 моль/л

Молярное отношение:  $(C_2H_5)_3Al : TiCl_4 = n$ :

1 — 20°,  $n = 0,33$ ; 2 — 50°,  $n = 0,33$ ; 3 — 60°,  $n = 0,33$ ; 4 — 80°,  $n = 0,33$ ; 5 — 80°,  $n = 0,67$

Рис. 6. Зависимость предельного выхода треххлористого титана от молярного отношения  $C_2H_5 : TiCl_4$  при 80°

a —  $C_2H_5AlCl_2$  0,37 моль/л; b —  $(C_2H_5)_2AlCl$  0,28 моль/л; c —  $(C_2H_5)_3Al$  0,20 моль/л

### Выводы

1. Проведено сравнительное изучение реакцийmonoэтилалюминийдихлорида, диэтилалюминийхлорида и триэтилалюминия с четыреххлористым титаном при температурах от 20 до 80° и различных молярных соотношениях.

2. Показано, что во всех случаях реакция не приводит к полному использованию алюминийорганических соединений, даже при значительном избытке четыреххлористого титана, что, возможно, объясняется комплексообразованием.

3. Показано, что восстановительная способность возрастает в ряду  $C_2H_5AlCl_2 < (C_2H_5)_2AlCl < (C_2H_5)_3Al$ , причем при переходе от monoэтилалюминийхлорида к диэтилалюминийхлориду незначительно, а от диэтилалюминийхлорида к триэтилалюминию — резким скачком. При 80° восстановительная способность, отнесенная к одной этильной группе, одинакова для трех исследованных алюминийорганических соединений.

Охтинский химический комбинат и  
Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
20 V 1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, Angew. Chemie, 67, 541, 1955.
2. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, Gazz. chim. ital., 87, 549, 1957.
3. H. M. Friedlander, K. Oita, Industr. and Engng. Chem., 49, 1885, 1957.
4. L. Kovacs, A. Simon, D. Gimesch, Magyar Kemik. lapja, 13, 180, 1958.
5. A. Grosse, J. Mavity, J. Organ. Chem., 5, 106, 1940.
6. K. Ziegler, Liebigs Ann. Chem., 589, 113, 1954.
7. K. Ziegler, H. Martin, Makromolek. Chem., 18/19, 186, 1956.

## POLYMERIZATION OF OLEFINS BY CATALYST COMPLEXES.

I. INTERACTION OF ALKYLALUMINUM CHLORIDES AND  
TRIETHYLALUMINUM WITH TITANIUM TETRACHLORIDE*A. G. Posamantir, A. A. Korotkov, I. S. Lishanskii*

## S u m m a r y

The kinetics of the reaction of mono- and diethylaluminum chlorides and of triethylaluminum with titanium tetrachloride have been studied over the temperature range 20–80° C. In all cases the alkylaluminum compounds are not completely utilized even with considerable excess of  $TiCl_4$ , which possibly may be explained by complex formation. The yield of the reaction product  $TiCl_3$  increases with increasing molar ratio of alkylaluminum/titanium tetrachloride ( $n$ ). The limiting value of the  $TiCl$  yield at 80° C for the given values of the molar ratio:  $C_2H_5/TiCl_4 = m$  is the same for all the alkylaluminum compounds investigated. At 80° an approximately 80% titanium trichloride yield is attained at  $m = 1$ , and a 100% yield at  $m = 2$ , which corresponds to  $n = 1$ , 0.5 and 0.33 in the first case and 2, 1 and 0.67 in the second case for mono- and diethylaluminum chlorides and triethylaluminum respectively.