

**О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСА
АНИЗОЛЯТА ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЯ И ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО
ТИТАНА**

***Б. В. Ерофеев, С. Ф. Наумова, И. В. Кулевская,
В. П. Мардыкин, Л. Г. Цыкало***

Комплексы эфиратов триалкилалюминия и галогенидов металлов переходных групп представляют интерес в качестве возможных инициаторов полимеризации. Известно, что комплексы из диэтилэфирата триалкилалюминия и, например, четыреххлористого титана не активны в качестве инициаторов полимеризации. Однако недавно Гайзелер и Кноте [1] показали, что при замене диэтилового эфира на анизол получаются эфиры, способные полимеризовать этилен.

Это открытие имеет, возможно, практическое значение, так как оно указывает на путь получения на основе алюминийорганических соединений инициаторов полимеризации со значительно пониженной способностью к самовоспламенению, а поэтому технологически более приемлемых. В связи с этим представляют интерес свойства полиэтилена, получаемого в присутствии анизолята триалкилалюминия в сравнении с полиэтиленом, получающимся в присутствии комплекса из чистого триалкилалюминия и четыреххлористого титана. Гайзелер и Кноте не приводят, однако, свойств полученного полиэтилена и, по-видимому, не исследовали влияния условий получения, прежде всего, отношения между анизолятом триалкилалюминия и четыреххлористым титаном на его свойства.

Для получения эфиратов алкилалюминия применяются относительно более простые методы, чем для получения чистых алкилалюминиевых соединений. Так, получение алюминийорганических соединений по методу Грассе и Мавити [2] включает в себя несколько стадий, в которых приходится иметь дело с воспламеняющимися на воздухе соединениями. Метод Циглера [3], в котором исходят из алюминия, водорода и этилена, требует применения высоких давлений и температур, а получаемый продукт опять-таки является самовоспламеняющимся. В то же время получение эфиратов осуществляется при атмосферном давлении и низких температурах действием галоидалкилов на сплавы алюминия в среде эфира [4]. В связи с вышесказанным в настоящей работе ставилась задача — установить важнейшие свойства полиэтилена, получаемого в присутствии анизолята триэтилалюминия, а также выяснить влияние соотношения между анизолятом триэтилалюминия и четыреххлористым титаном на свойства получаемого полимера.

Экспериментальная часть

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$ получали действием бромистого этила на сплав алюминия с магнием (40% Al; 60% Mg) в анизоле [1]. Собирали фракцию с т. кип. 97–105°/4–5 мм. Анизолят триэтилалюминия применяли в растворе в *n*-гептане концентрации 1,0 моль/л. Технический TiCl_4 перегоняли над медными стружками и перед употреблением разбавляли до концентрации 0,4 моль/л.

Полимеризацию этилена проводили в стеклянном сосуде, снабженном механической мешалкой, обратным холодильником, трубкой для ввода газа и бюретками для

введения растворов компонентов катализатора. Этилен тщательно освобождали от кислорода, влаги и углекислого газа и подавали в реакционный сосуд со скоростью 12 л/час при работающей мешалке (700 об/мин). Объем реакционной массы составлял 75 мл. Избыток этилена выходил из реактора через обратный холодильник.

После введения растворителя (*n*-гептан) и раствора четыреххлористого титана в *n*-гептане азот вытесняли из реактора этиленом. Затем начинали приливать раствор аниолята триалкилалюминия в гептане и этот момент отмечали как начало реакции. Раствор $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$ вводили в течение 1 мин. Через 20 мин. реакцию прерывали, иродукт реакции осаждали 75 мл метанола (содержащего 3% HCl). Полиэтилен отмывали и высушивали при 80—90°. Для полученного таким образом полизтилена было проведено определение характеристической вязкости η (при 135°, в декалине), температуры плавления и плотности.

Полимеризация этилена

Опыт, №	Количество компонентов инициатора			Выход полизтилена, г	Молекулярный вес	Т. пл., °С
	А, ммоли	Т, ммоли	А/Т			
1	1,23	6,0	0,21	1,37	316 000	128
2	2,47	6,0	0,41	1,98	250 000	130
3	3,70	6,0	0,62	2,60	180 000	127
4	3,51	5,0	0,70	2,34	—	—
5	4,95	6,0	0,82	2,89	91 000	130
6	6,57	4,0	1,64	2,52	91 000	130

В таблице приведены результаты опытов по полимеризации этилена в присутствии TiCl_4 (Т) и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$ (А) при 30° и атмосферном давлении и приведены некоторые свойства получаемого полизтилена.

Плотность получаемого полизтилена, определенная по методу взвеси в водноспиртовой смеси, колебалась в пределах 0,95—0,97.

Из значений молекулярного веса, приведенных в таблице, следует, что при увеличении отношения аниолята триэтилалюминия к четыреххлористому титану при постоянном количестве последнего молекулярный вес полизтилена уменьшается. Из этого опытного факта может быть сделан вывод о том, что количество аниолята триэтилалюминия определяет число образующихся макромолекулярных цепей полимера. Следует отметить, что в наших опытах количество аниолята триэтилалюминия было меньше количества четыреххлористого титана за исключением одного опыта (опыт 6), в котором количество аниолята триэтилалюминия пре-восходило количество четыреххлористого титана в 1,6 раза.

Данные, полученные нами, можно сравнить с результатами по получению полизтилена в присутствии комплекса из триизобутилалюминия и четыреххлористого титана, опубликованными в работе Бадина [5]. В указанной работе молекулярный вес полученного полизтилена изменился в пределах от 67 000 до 940 000, в то время как в наших опытах молекулярный вес менялся от 91 000 до 316 000. Температура плавления полизтилена в наших опытах лежала в пределах 127—130°, в то время как у Бадина она колебалась от 116 до 139°. Таким образом, свойства полизтилена, полученного под действием комплекса из аниолята триэтилалюминия и четыреххлористого титана, лежат в пределах значений, характерных для полизтилена, получаемого в присутствии комплекса из чистого триалкилалюминия и четыреххлористого титана.

Интересно, однако, отметить, что изменение молекулярного веса при изменении отношения алюминийорганических соединений к четыреххлористому титану в наших опытах было прямо противоположным изменению, наблюдавшемуся в опытах Бадина. У последнего молекулярный вес уменьшался с уменьшением отношения алюминийорганического соединения к четыреххлористому титану в противоположность нашим опы-

там, в которых, как это указано выше, молекулярный вес полиэтилена увеличивался с уменьшением указанного отношения. Возможно, здесь играло роль то обстоятельство, что в опытах Бадина количество алюминий-органического соединения в большинстве опытов значительно превышало количество четыреххлористого титана, а потому число образующихся полимерных цепей определялось количеством последнего.

Выводы

1. Установлено, что полиэтилен, получаемый в присутствии комплекса изанизолята триэтилалюминия и четыреххлористого титана, по своим свойствам аналогичен полиэтилену, получаемому под действием катализатора $\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3 - \text{TiCl}_4$.

2. Установлено, что увеличение отношения аанизолята триэтилалюминия к четыреххлористому титану ведет к уменьшению молекулярного веса получаемого полиэтилена.

Институт физикоорганической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
26 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Geiseler, W. Knothe, Chem. Ber., 91, 2446, 1958.
2. A. Grossé, J. Mavity, J. Org. Chem., 5, 106, 1940.
3. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Brell, H. Martin, Angew. Chem., 67, 541, 1955.
4. E. Krause, B. Wendt, Ber., 56, 466, 1923.
5. E. Badin, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6545, 1958.

POLYMERIZATION OF ETHYLENE IN THE PRESENCE OF THE TRIETHYLALUMINUM ANISOLATE — TITANIUM TETRACHLORIDE COMPLEX

*B. V. Erofeev, S. F. Naumova, I. V. Kulevskaya, V. P. Mardykin,
L. G. Tsykalo*

Summary

The properties of polyethylene prepared in the presence of the triethylaluminum anisolate — titanium tetrachloride complex fall within the limits of values for the product obtained under the action of the triisobutylaluminum — titanium tetrachloride complex. The increase in triethylaluminum anisolate to titanium tetrachloride ratio lowers the molecular weight of the resultant polyethylene.