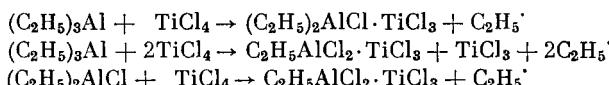


КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

III. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЦИГЛЕРОВСКОГО КАТАЛИЗАТОРА
НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС ПОЛИЭТИЛЕНА*А. Г. Позамантири, А. А. Коротков, И. С. Лишанский*

При полимеризации этилена комплексными катализаторами на основе алюминийалкилов и галогенида титана образуются полимеры различного молекулярного веса в зависимости от молярного соотношения компонентов и рода алюминийорганического соединения. С увеличением отношения Al/Ti молекулярный вес полиэтилена возрастает, а при переходе от триэтилалюминия (ТЭА) к диэтилалюминийхлориду (ДЭА) и моноэтилалюминийдихлориду (МЭА) — уменьшается при условии сохранения постоянного отношения указанных алюминийалкилов к четыреххлористому титану [1].

Указанное влияние различные авторы объясняют по-разному. Гейлорд и Марк [2] считают, что ТЭА, ДЭА и МЭА образуют с галогенидом титана различные по свойствам катализитические комплексы, которые полимеризуют этилен с образованием полимеров, отличающихся по среднему молекулярному весу и молекулярно-весовому распределению. Состав катализатора, образующегося при взаимодействии алюминийалкила и четыреххлористого титана, зависит от соотношения исходных компонентов:



Тем самым молярное соотношение исходных компонентов определяет тип образующегося катализитического комплекса.

Беерман и Бестиан [3] считают, что в каталитической системе образуется титанорганическое соединение RTiCl_3 , которое в присутствии TiCl_3 полимеризует этилен до низкомолекулярного полимера, как это было показано ими на примере CH_3TiCl_3 . Поэтому средний молекулярный вес полиэтилена зависит от концентрации CH_3TiCl_3 в каталитической системе. С другой стороны, стабильность последнего снижается в присутствии $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ и в меньшей степени — в присутствии CH_3AlCl_2 . Таким образом, молярное соотношение алюминийалкила и четыреххлористого титана влияет на концентрацию титанорганического соединения и соответственно на количество образующейся низкомолекулярной фракции полиэтилена. С этих же позиций авторы объясняют снижение молекулярного веса полимера при непрерывном введении в зону полимеризации алюминийалкила и четыреххлористого титана, отмечавшееся в некоторых работах [4]. Тепеницина, Фарберов и др. [5] предполагают, что снижение молекулярного веса полиэтилена при уменьшении отношения Al/Ti обусловлено реакцией обрыва цепи анионами хлора, образующимися при диссоциации четыреххлористого титана или МЭА.

Нами было показано [6], что некоторые галоидопроизводные углеводородов и хлорное олово являются эффективными агентами обрыва цепи, снижающими молекулярный вес полиэтилена. Представлялось весьма

вероятным, что и четыреххлористый титан может оказывать аналогичное действие. С целью выяснения этого вопроса нами было проведено изучение зависимости величины молекулярного веса полиэтилена от состава катализаторов на основе алюминийалкилов и четырех- и треххлористого титана.

Экспериментальная часть

Четыреххлористый титан очищали перегонкой над медной стружкой. Треххлористый титан в виде β -формы [7] получали взаимодействием ДЭА и четыреххлористого титана, растворы которых смешивали в эквимолекулярном соотношении при комнатной температуре и затем нагревали при $60-70^\circ$ в течение 2 час. Образовавшийся осадок отделяли на стеклянном пористом фильтре № 4, промывали бензином до отсутствия в фильтрате следов алюминия и высушивали при $60-70^\circ$ в вакууме. Все операции производили в атмосфере азота, тщательно очищенного от кислорода и высущенного над активированной окисью алюминия. Треххлористый титан представлял собой мелкий порошок темно-коричневого цвета, содержащий по анализу: Ti—27,1—27,9%, Cl—62,4—63,8%, Al—0,2—0,5%. При растворении навесок треххлористого титана в кислоте всегда обнаруживали некоторое количество полиэтилена, образующегося в результате полимеризации этилена, выделяющегося при взаимодействии ДЭА и четыреххлористого титана.

Синтез и характеристика алюминийорганических соединений, применявшихся в работе, были описаны нами ранее [8]. Растворы алюминийалкилов хранили в герметичных сосудах в атмосфере азота; концентрацию контролировали непосредственно перед употреблением.

Полимеризацию этилена проводили по ранее описанной методике [6] при постоянной температуре (50°) и постоянной концентрации галогенида титана, составлявшей $4,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л для четыреххлористого титана и $8,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л для треххлористого титана. Порядок загрузки компонентов во всех опытах был одинаковым: вначале вводили галогенид титана, а затем — алюминийалкил. В опытах по введению четыреххлористого титана к катализатору на основе треххлористого титана и ДЭА вначале смешивали два последних компонента, после чего добавляли четыреххлористый титан.

Полимер промывали спиртом и высушивали до постоянного веса. Характеристическую вязкость определяли в декалине при 135° .

Обсуждение результатов

Проведенное сравнительное изучение полимеризации этилена катализаторами на основе ТЭА, ДЭА и четыреххлористого титана подтвердило имеющиеся в литературе данные о влиянии соотношения компонентов катализатора на молекулярный вес полимера (рис. 1, а, кривые 1 и 2). В слу-

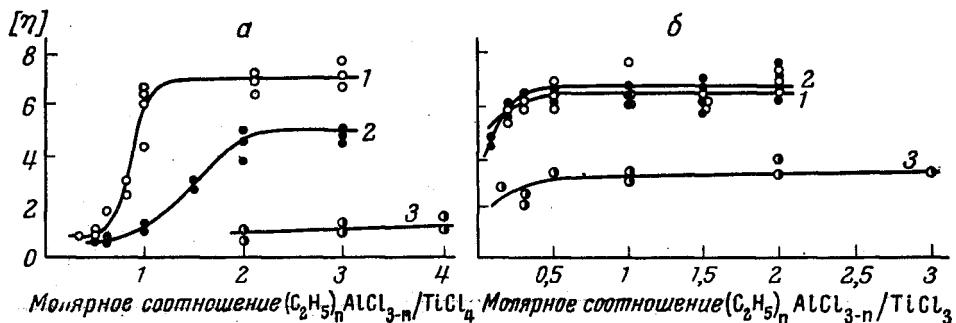


Рис. 1. Зависимость молекулярного веса полиэтилена от соотношения: а — алюминийалкил : четыреххлористый титан; б — алюминийалкил : треххлористый титан:
а: 1 — $(C_2H_5)_nAlCl_{3-n}$; 2 — $(C_2H_5)_nAlCl_3$; 3 — $(C_2H_5)_nAlCl_2$; температура 50° , $TiCl_4$ — $2,2 \cdot 10^{-3}$ моль; бензина — 500 мл;
б: 1 — $(C_2H_5)_nAlCl$; 2 — $(C_2H_5)_nAlCl_2$; 3 — $(C_2H_5)_nAlCl_3$; температура 50° , $TiCl_4$ — $4,1 \cdot 10^{-3}$ моль; бензина — 500 мл.

чае МЭА молекулярный вес мало меняется с изменением отношения Al/Ti , оставаясь низким во всем исследованном интервале (рис. 1, а, кривая 3). Сопоставление этих результатов с данными о кинетике восстановления четыреххлористого титана алюминийалкилами, полученными нами

ранее [8], показывает, что при одинаковом молярном отношении Al/Ti молекулярный вес полимера возрастает с увеличением восстановительной способности алюминийалкила. Возрастание молекулярного веса с увеличением отношения Al/Ti выражено тем резче, чем выше восстановительная способность алюминийалкила.

При полимеризации катализатором на основе ТЭА максимальный молекулярный вес достигается при полном восстановлении четыреххлористого титана и с дальнейшим увеличением отношения Al/Ti не меняется. В случае ДЭА наблюдается аналогичная зависимость, однако вследствие меньшей восстановительной способности полнота восстановления и максимальный молекулярный вес достигаются при более высоких отношениях Al/Ti . При использовании МЭА, который является слабым восстановителем, достигается лишь частичное восстановление четыреххлористого титана, и молекулярный вес практически не возрастает с увеличением отношения Al/Ti .

Приведенные данные свидетельствуют о наличии зависимости между величиной молекулярного веса полиэтилена и содержанием в каталитической системе непрореагировавшего четыреххлористого титана. Этот вывод подтверждается результатами опытов по полимеризации этилена катализаторами на основе алюминийалкилов и треххлористого титана (рис. 1, б). В этом случае молекулярный вес полимеров, полученных с ТЭА и ДЭА, практически одинаков и не меняется с изменением молярного отношения Al/Ti (рис. 1, б, кривые 1 и 2). Это свидетельствует о равноценности, с точки зрения брутто-процесса, комплексов указанных алюминийалкилов с треххлористым титаном. Некоторое снижение молекулярного веса при малых значениях соотношения Al/Ti может вызываться влиянием примесей. При полимеризации с МЭА (рис. 1, б, кривая 3) также не наблюдается заметного влияния соотношения Al/Ti на величину молекулярного веса полимера, однако последняя ниже, чем в первых двух случаях, но значительно выше, чем при использовании МЭА и четыреххлористого титана.

Влияние четыреххлористого титана на молекулярный вес полиэтилена показано также опытами, в которых к катализатору на основе треххлористого титана и ДЭА добавляли различные количества четыреххлористого титана (рис. 2). Явно выраженное влияние на величину молекулярного веса полиэтилена концентрации четыреххлористого титана указывает на наличие реакции обрыва, протекающей с его участием. Такая реакция обрыва цепи объясняет не только рассмотренные выше экспериментальные данные, но и отмечавшееся в некоторых работах [3] возрастание молекулярного веса полиэтилена при увеличении длительности старения катализатора в отсутствие мономера и с увеличением длительности полимеризации. В обоих случаях происходит уменьшение концентрации четыреххлористого титана за счет протекающей во времени реакции восстановления последнего до треххлористого титана.

В ряде работ высказывается точка зрения, согласно которой макромолекула в процессе роста связана с атомом алюминия [9, 10], т. е. является радикалом высокомолекулярного алюминийорганического соединения.

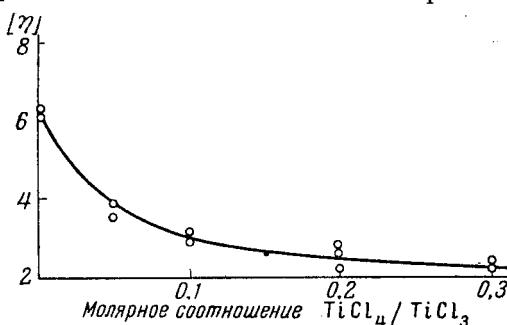


Рис. 2. Зависимость молекулярного веса полиэтилена от относительного количества четыреххлористого титана, добавленного к каталитической системе из треххлористого титана и диэтилалюминийхлорида:

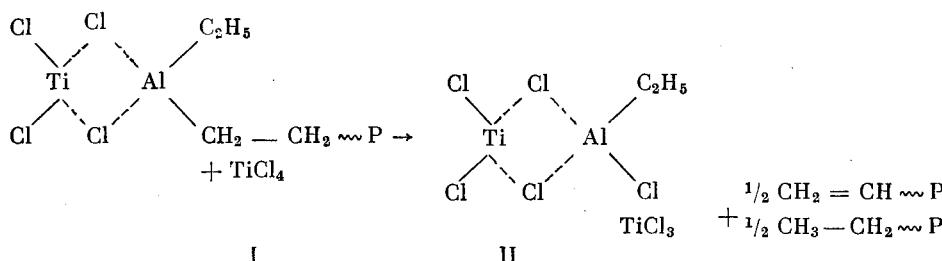
$\text{TiCl}_3 = 4,1 \cdot 10^{-3}$ моля; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl} = 4,1 \cdot 10^{-3}$ моля; бензина — 500 мл; температура 50°

нения. Эта точка зрения подтверждается данными Ван-Хельдена и др. [11], согласно которым образование высокомолекулярных алюминийорганических соединений наблюдается как при полимеризации этилена катализатором на основе ДЭА и четыреххлористого титана, так и при взаимодействии компонентов катализатора в результате полимеризации этилена, образующегося в ходе реакции.

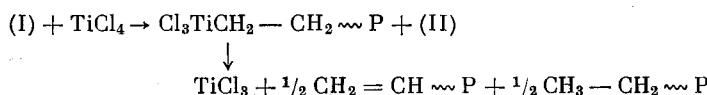
При таком представлении о механизме реакции роста реакция обрыва цепи может протекать аналогично реакции между четыреххлористым титаном и алюминийалкилом:



и выражается следующей схемой:



Возможно, что реакция протекает через промежуточную стадию образования титанорганического соединения:



В отличие от четыреххлористого титана нерастворимый в углеводородах треххлористый титан обладает гораздо меньшей реакционной способностью по отношению к алюминийалкилам [12, 13], поэтому реакция обрыва с участием треххлористого титана не происходит вообще, либо проходит в незначительной степени.

Выводы

1. Проведено сравнительное изучение зависимости величины молекулярного веса полиэтилена от состава катализаторов на основе триэтилалюминия, диэтилалюминийхлорида и моноэтилалюминийдихлорида и четырех- и треххлористого титана.

2. Показано, что молекулярный вес полиэтилена снижается при наличии в каталитической системе четыреххлористого титана, концентрация которого зависит от восстановительной способности алюминийалкила и соотношения Al/Ti .

3. Наблюдаемое снижение молекулярного веса объяснено реакцией обрыва цепи, заключающейся в том, что растущая цепь вытесняется из активного центра атомом хлора четыреххлористого титана.

Охтинский химический комбинат
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
23 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ziegler, бельг. пат. 540. 459.
2. N. G. Gaylord, H. F. Mark, Linear and Stereoregular Addition Polymers, Intersc. Publ. Inc., N. Y., 1959, p. 122.
3. C. Beermann, H. Bestian, Angew. Chem., 19, 618, 1959.

4. D. A. S 1 048 414 Farbwerke Hoechst A. G.
5. Е. П. Т е п е н и ц и на, М. И. Ф а р б е р о в, А. М. К у т ь и н, Г. С. Л е в-с к а я, Высокомолек. соед., 1, 1148, 1959.
6. А. Г. П о з а м а н т и р, Высокомолек. соед., 2, 1026, 1960.
7. G. Natta, R. Corradini, I. V. Bassi, L. Porrà, Rend. Accad. Naz., 24, 121, 1958.
8. А. Г. П о з а м а н т и р, А. А. К о р о т к о в, И. С. Л и ш а н с к и й, Высокомолек. соед., 1, 1207, 1959.
9. G. Natta, Angew. Chem., 69, 213, 1957.
10. G. Natta, J. Polymer Sci., 26, 120, 1957.
11. R. van Helden, A. F. Bickel, E. C. Kooyman, Tetrahedron Letters, 12, 18, 1959.
12. L. Rodriguez, J. Gabant, B. Hargitay, Tetrahedron Letters, 17, 7, 1959.
13. K. Ziegler, H. Martin, J. Stedefeder, Tetrahedron Letters, 20, 12, 1959.

**CATALYTIC POLYMERIZATION OF OLEFINS. III. EFFECT OF THE
ZIEGLER CATALYST COMPOSITION ON THE MOLECULAR WEIGHT
OF POLYETHYLENE**

A. G. Pozamantir, A. A. Korotkov, I. S. Lishanskii

S u m m a r y

The variation in molecular weight of polyethylene, depending upon the composition of the Ziegler catalyst has been investigated. The catalysts were composed of triethylaluminum, diethylaluminum chloride and monoethylaluminum dichloride on the one hand and titanium tri- and tetrachloride on the other. It has been shown that the molecular weight of polyethylene is less in the presence of titanium tetrachloride the concentration of which is determined by the reductive power of alkylaluminum and the molar ratio Al/Ti. When a catalyst on the basis of titanium trichloride is used the molecular weight of polyethylene is practically the same over a wide range of Al/Ti ratios. The diminished molecular weight observed in the presence of titanium tetrachloride is explained by the chain termination reaction in which the growing chain is displaced from the active center by the chloride atom of the titanium tetrachloride molecule.