

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ТРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА
НА СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВI. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ
 $\beta\text{-TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ НА ИХ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТЬ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ПРОПИЛЕНА*A. A. Коротков, Ли Цзун-чан*

При полимеризации α -олефинов комплексными катализаторами их стереоспецифичность зависит от многих факторов, из которых главными являются свойства твердой фазы и состав катализитических комплексов. Для синтеза стереорегулярных полимеров из мономеров, не имеющих полярных или легко поляризующихся групп, таких, как α -олефины, наиболее существенным фактором является наличие ориентированной определенным образом поверхности катализатора. Например, растворимый комплекс, образовавшийся в результате взаимодействия $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ с триэтилалюминием, практически не полимеризует пропилен; с тем же комплексом, адсорбированным на аморфном носителе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, образуется атактический полипропилен; с адсорбированным на кристаллическом CoCl_2 получается полимер, содержащий 35—45% изотактической фракции (CoCl_2 сам по себе или в сочетании с триэтилалюминием не является катализатором полимеризации пропиленена) [1].

Относительно катализаторов на основе TiCl_3 в сочетании с триэтилалюминием известно [1], что на α -форме TiCl_3 образуется полипропилен, содержащий 80—90% изотактической фракции, а на β -форме — только 40—50% этой фракции. Соотношение различных типов активных центров, отвечающих за образование изотактических и атактических полимеров, зависит не только от структуры решетки TiCl_3 , но и от дисперсности и дефектности его кристаллов. Согласно данным Дануссо и сотрудников [2], при полимеризации стирола катализатор из триэтилалюминия и TiCl_4 обладает меньшей стереоспецифичностью, если при его приготовлении раствор TiCl_4 влиивается в раствор триэтилалюминия. Так как в этом случае реакция протекает в присутствии избытка триэтилалюминия, то рост кристаллов затруднен из-за хемосорбции последнего на поверхности образующегося TiCl_3 . Отрицательное влияние на стереоспецифичность катализатора оказывает перемешивание при приготовлении катализатора из TiCl_4 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [3].

По данным Натта [4], при полимеризации пропиленена максимальной стереоспецифичностью обладают катализаторы, приготовленные в отсутствие мономера из TiCl_4 и триэтилалюминия при молярном отношении $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4 = 3$ и выше, полипропилен содержит около 40% изотактической фракции, а при отношении $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4 = 1,5—2,0$ его содержание около 20%. Оказалось, что если катализатор приготовить в присутствии полимеризующегося мономера, то при тех же молярных отношениях исходных компонентов катализатор обладает меньшей стереоспецифичностью (табл. 1). При отношении $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4 = 3$ содержание изотактического полимера составляет 26%, а при соотношении исходных компонентов 1,6 — только 11%. Возможно, в присутствии мономера

на образующихся частицах $TiCl_3$ сразу начинается полимеризация, затрудняющая формирование и рост кристаллов катализатора.

Аналогичные результаты в присутствии мономера были получены Камбара с сотрудниками [5]. В этом случае не наблюдалось заметного влияния температуры в интервале от -20 до 80° на стереоспецифичность катализатора; между тем, согласно данным Натта [1], стереоспецифичность катализатора, полученного в отсутствие мономера, с повышением температуры увеличивается. Возможно, что повышение температуры усиливает химическое взаимодействие между образующимися $TiCl_3$ и триэтилалюминием, а в присутствии мономера этот эффект ослаблен.

Таблица 1

Полимеризация пропилена при 25° катализаторами на основе $TiCl_4$ (Концентрация $Al(C_2H_5)_3Cl$ или $Al(C_2H_5)_2Cl$, 0,07 моль/л в реакционной смеси)

Опыт, №	Al-органический компонент	Молярное отношение Al/Ti	Продолж. полимериз., часы	Выход твердого полимера, %	Экстракция		
					фракция, экстрагируемая эфиrom	фракция, экстрагируемая <i>n</i> -гептаном, %	нерасторвимый остаток, %
51	$Al(C_2H_5)_3$	1,6	4	99	73,0	16,1	10,9
71	$Al(C_2H_5)_3$	3,0	0,5	77	51,8	22,4	25,8
79	$Al(C_2H_5)_2Cl$	2,5	50	23,8	74,4	16,3	9,3

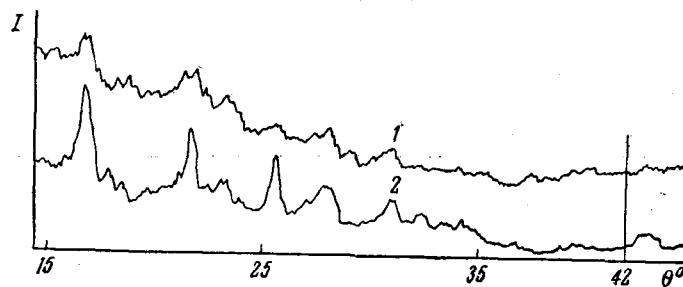
Упомянутые работы относятся к катализаторам, полученным слиянием $TiCl_4$ и триэтилалюминия. При таком методе приготовления катализатора условия приготовления могут влиять не только на физическую структуру твердой фазы, но и на ее химический состав, так как возможно взаимодействие между избытком триэтилалюминия и осадком в момент его образования. Чтобы выяснить влияние на стереоспецифичность катализаторов физической структуры β -формы $TiCl_3$, мы приготавливали последний путем восстановления $TiCl_4$ диэтилалюминийхлоридом, отмывали от растворимых продуктов реакции и применяли для полимеризации пропилена в сочетании с $Al(C_2H_5)_3$. Полученные результаты (табл. 2) позволяют сделать заключение, что температура приготовления β -формы $TiCl_3$ от -12 до 80° , а также концентрация исходных реагентов мало влияют на стереоспецифичность катализаторов. Изменение содержания изотактической фракции в полимере колеблется в пределах 3—4%. Замечено также отсутствие влияния скорости слияния реагентов и условий промывания осадка. Более заметно влияет на свойства катализатора порядок слияния реагентов. При одновременном их слиянии образуется β - $TiCl_3$, при применении которого получается наиболее стереоспецифичный катализатор (45,0% изотактической фракции в полимере), при приливании раствора $TiCl_4$ к раствору $Al(C_2H_5)_2Cl$ — менее стереоспецифичный (содержание изотактической фракции — 36%). При получении β - $TiCl_3$ диэтилалюминийхлорид может быть заменен триэтилалюминием без существенного изменения стереоспецифичности катализатора (см. табл. 2, образцы 4 и 2).

Замечено, что катализаторы, полученные при более низкой температуре, имеют повышенную активность. Рентгенографическое исследование показало, что кристаллы β - $TiCl_3$, полученные при более низкой температуре, являются мелкодисперсными или более дефектными и дают менее четкие рентгенограммы. На рисунке приведены рентгенограммы β - $TiCl_3$, полученного при -12° (образец 2) и при $+80^\circ$ (образец 11).

Таким образом, изменение условий приготовления β -формы $TiCl_3$ приводит к изменению дисперсности и дефектности кристаллов, что оказывает существенное влияние на активность катализатора β - $TiCl_3$.

$+ \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, но не на его стереоспецифичность. Возможно, влияние на стереоспецифичность катализатора дисперсности и дефектности кристаллов $\beta\text{-TiCl}_3$ проявляется лишь в области очень малых кристаллов, приближающихся по размерам к коллоидным частицам.

Стереоспецифичность катализаторов $\beta\text{-TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ можно заметно повысить, если предварительно обработать $\beta\text{-TiCl}_3$ раствором триэтилалюминия при комнатной температуре, отфильтровать и промыть осадок. Такой образец содержит около 20% двувалентного титана¹ (табл. 3, опыты 96 и 100). Аналогичные результаты могут быть получены,



Рентгенограммы $\beta\text{-TiCl}_3$

1 — образец № 2, полученный при -12° ; 2 — образец № 11, полученный при 80° .

если прилить раствор триэтилалюминия к $\beta\text{-TiCl}_3$, выдержать в течение 5 час. и затем смешать с раствором пропилена (ср. опыты 107, 48 и 28). В обоих случаях заметно снижается активность катализатора. При замене $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ на $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ стереоспецифичность катализатора и его

Таблица 2

Зависимость стереоспецифичности катализатора от условий получения $\beta\text{-TiCl}_3$
(Условия полимеризации: 20—25°, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$, 2—2,5, растворитель — гептан¹)

Образец, №	температура реакции, °С	Условия получения $\beta\text{-TiCl}_3$		Продолжительность полимеризации, часы	Выход твердого полимера, %	Экстракция				
		Концентрация исходных реагентов (моль/л)				эфирный экстракт, %	n -гептановый экстракт, %	Остаток, %		
		TiCl_4	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$							
1	-12	0,6	1,0	24	67 ²	29,0	29,4	41,6		
2 ²	-12	0,9	0,7	24	77 ²	39,2	24,5	36,3		
12 ³	-12	0,6	1,0	5	97	28,7	26,7	45,2		
7 ⁴	-60	0,3	1,0	1	94	39,2	23,3	37,5		
5	15	0,5	1,0	5	97	39,6	21,0	39,4		
9 ⁵	80	0,5	2,2	3	77	41,8	16,7	41,5		
10 ⁶	80	0,8	3,6	5	98	38,4	22,0	40,4		
11 ⁵	80	1,1	6,6	2	73	42,6	19,3	38,1		
1 ⁶	-12	0,4	0,6	1,5	83	40,8	25,0	34,2		

¹ При приготовлении $\beta\text{-TiCl}_3$ обычно в раствор TiCl_4 постепенно приливали раствор $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. ² Обратный порядок слива реагентов. ³ Оба реагента сливали одновременно. ⁴ При смешивании обоих реагентов в ампуле при -60° полученный бесцветный раствор постепенно краснел и темнел, но осадка не образовалось даже через сутки; при повышении температуры до 30° выпал осадок. ⁵ Полученный $\beta\text{-TiCl}_3$ дополнительно экстрагировали петролейным эфиром при температуре около 80° для удаления растворимых примесей. ⁶ Для получения $\beta\text{-TiCl}_3$ применяли $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ вместо $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$. Для полимеризации применяли раствор триэтилалюминия в кисиле.

активность снижаются очень резко (см. опыт 92). Вероятно, при обработке $\beta\text{-TiCl}_3$ раствором $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ часть активных центров, главным образом ответственных за образование атактического полимера, реагирует с об-

¹ О содержании двувалентного титана судили по количеству водорода, выделявшемуся при взаимодействии образца с разбавленной соляной кислотой.

разованием менее активного в реакции полимеризации $TiCl_2$, что и приводит к повышению стереоспецифичности катализатора.

Пониженная стереоспецифичность и каталитическая активность системы $\beta\text{-TiCl}_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$, а также $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_2Cl$ позволяет заключить, что образующиеся в этих системах комплексные соединения являются мало активными при полимеризации пропилена и обладают

Таблица 3

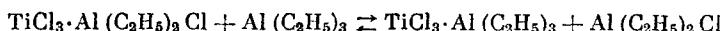
Влияние химического состава катализатора на его стереоспецифичность

(Условия полимеризации: концентрация Al-органического соединения в реакционной смеси, 0,06—0,08 моль/л $Al/Ti=2,5$)

Опыт, №	№ образца $\beta\text{-TiCl}_3$	Продолжительность полимеризации, часы	Выход твердого полимера, %	Экстракция		
				фракция, экстрагируемая эфиrom, %	фракция, экстрагируемая n -гептаном, %	нерасторовимый остаток, %
96 ²	11	3	57	33,5	15,0	51,5
100	11	2	73	42,6	19,3	38,1
107 ³	10	5	59	32,6	16,8	50,6
28	10	5	—	37,5	18,2	44,3
48	10	5	70	36,4	17,9	45,7
92 ⁴	10	5	39	57,5	20,2	22,4

¹ Условия получения образцов 10,11 см. в табл. 2. ² Образец $\beta\text{-TiCl}_3$, дополнительно обработан раствором $Al(C_2H_5)_3$ и промыт. ³ Катализатор из $\beta\text{-TiCl}_3 + Al(C_2H_5)_3$, приготовлен в отсутствие мономера, а затем смешан с раствором пропилена. ⁴ Катализатор из $\beta\text{-TiCl}_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$.

значительно меньшей стереоспецифичностью. Поэтому необходимость большого избытка триэтилалюминия при применении катализатора на основе $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$, вероятно, обусловлена смещением вправо равновесия:



То обстоятельство, что при применении катализаторов на основе $\beta\text{-TiCl}_3$ не удается получить полимеры пропилена с содержанием изотактической формы более 50%, позволяет сделать вывод, что стереоспецифичность катализатора обусловлена кристаллической структурой β -формы $TiCl_3$. Степень дисперсности и дефектность кристаллов имеют подчиненное значение и проявляются только в тех случаях, когда величина кристаллов лежит в области размеров коллоидных частиц.

Экспериментальная часть

Все работы проводили в атмосфере сухого инертного газа (аргон, азот). Растворители перегоняли над металлическим натрием или сушили бутиллитием. Пропилен получали дегидратацией пропилового спирта над активной окисью алюминия при 360° и сушили раствором бутиллития. Четыреххлористый титан перегоняли над медной стружкой перед употреблением. Алюминийорганические соединения синтезировали по известным методам [7, 8]. Триэтилалюминий не содержал хлора, содержание этильных групп составляло 74% (теоретич. 76,3%), содержание этильных групп в диэтилалюминийхлориде составляло 46,6% (теоретич. 48,2%).

$\beta\text{-TiCl}_3$ получали взаимодействием эквимолярных количеств $TiCl_4$ с диэтилалюминийхлоридом (или триэтилалюминием), при перемешивании. Осадок отфильтровали при комнатной температуре через стеклянный пористый фильтр № 4, промыли растворителем и сушили в вакууме при 1—2 мм. Полученный $\beta\text{-TiCl}_3$ содержал небольшие примеси $TiCl_4$, соединений алюминия и органических соединений. Для примера приведем результаты анализа образца № 9. Содержание титана (общее, определенное осаждением купфероном) — 29,34%, двухвалентного — отсутствует, трехвалентного 29,00%, иона хлора (по Фольгарду) — 67,40%; алюминия (спектральным методом) — 0,6%, органических примесей (сжигание¹) — 2,51%, в том

¹ Из-за чувствительности $TiCl_3$ к следам воздуха, результаты анализа сжиганием значительно колебались.

числе углерода 1,84 и водорода — 0,67; всего определено 99,85%. При разложении водой выделяется очень мало газа — 0,8 вес. % при расчете на этильные группы, что соответствует молярному отношению $C_2H_5/Ti = 0,03$. Отношение $Ti/Cl = 3,1$, $Al/Ti = 0,03$. Другие образцы имели аналогичный состав. Полимеризацию проводили в двухкамерных ампулах. Порошок или раствор галогенидов титана вводили в маленькую емкость, а раствор алюминийорганических соединений, гептан и пропилен — в большую¹. После терmostатирования ампулы перегородку разбивали стеклянным бойком при встряхивании. Перемешивание осуществлялось при помощи вибратора. После завершения реакции продукт обрабатывали метанолом, насыщенным сухим хлористым водородом, полимер отфильтровывали, промывали метанолом и сушили в вакууме при 60°.

В полученном полимере последовательной экстракцией в экстракторе типа Сокслета диэтиловым эфиром (продолжительность экстракции 25 час.) и *n*-тептаном (35 час.) определяли весовое содержание атактической и стереоблок-фракций, соответственно. Остаток после экстракции соответствовал содержанию изотактического полипропилена. Специальными опытами установлено, что при выбранных продолжительностях экстракций обеспечивается воспроизводимость результатов в пределах 1—2%.

Выходы

1. Исследована зависимость стереоспецифичности катализаторов на основе $\beta\text{-TiCl}_3 + Al(C_2H_5)_3$ от условий приготовления $\beta\text{-TiCl}_3$. На примере полимеризации пропилена установлено, что условия приготовления $\beta\text{-TiCl}_3$ из $Al(C_2H_5)_2Cl$ и $TiCl_4$ (температура реакции, концентрация и порядок слиивания реагентов), которые приводят к изменению дисперсности и дефектности кристаллов, оказывают влияние на активность катализатора, но мало меняют его стереоспецифичность.

2. Замена триэтилалюминия на диэтилалюминийхлорид снижает активность и стереоспецифичность катализитических систем на основе $\beta\text{-TiCl}_3$ или $TiCl_4$.

3. Катализаторы, полученные в присутствии мономера, имеют более низкую стереоспецифичность, чем приготовленные без мономера.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, J. Polymer Sci., 34, 23, 537, 1959.
2. F. Danusso, D. Sianesi, Chim. e. Industr., 40, 450, 1958.
3. S. Murahashi, S. Nozakura, M. Sumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1094, 1959.
4. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Rongi, Gazz. Chim. Ital. 87, 570, 1957.
5. S. Kambara, T. Ohohika, K. Maeda, J. Chem. Soc. Japan, Industr. and Chem. Sect., 61, 1334, 1958.
6. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Rongi, Gazz. Chim. Ital. 88, 219, 1958.
7. K. Ziegler, Liebig's Ann., 589, 113, 1954.
8. K. Ziegler, H. Martin, Makromolek. Chem., 18/19, 186, 1956.

EFFECT OF THE STRUCTURE OF TITANIUM TRICHLORIDE UPON THE STEREOSPECIFICITY OF COMPLEX CATALYSTS. I. EFFECT OF THE CONDITIONS OF PREPARATION OF $\beta\text{-TiCl}_3 + Al(C_2H_5)_3$ CATALYSTS ON THEIR STEREOSPECIFICITY IN PROPYLENE POLYMERIZATION

A. A. Korotkov, Li Tsun-chan

Summary

The stereospecificity of $\beta\text{-TiCl}_3 + Al(C_2H_5)_3$ catalysts with respect to the method of preparation of $\beta\text{-TiCl}_3$ has been investigated. It has been established on the example of propylene polymerization that the conditions of preparation of $\beta\text{-TiCl}_3$ from $TiCl_4$ and $Al(C_2H_5)_2Cl$ (reaction temperature, concentration and order of mixing of the reagents) leading to changes in dispersity and crystal defects, while affecting the activity of the catalyst have little bearing on its stereospecificity. From this it follows that the stereospecificity of the catalyst is due to the crystal structure of $\beta\text{-TiCl}_3$, whereas the dispersity and the defects play a minor role.

¹ Если смешение компонентов катализатора производилось предварительно в отсутствие мономера, это отмечено в таблицах.