

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ТРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА
НА СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**II. ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ТРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ**

A. A. Коротков, Ли Чзун-чан

В предыдущей работе [1], посвященной изучению зависимости катализических свойств $\beta\text{-TiCl}_3$ от условий его приготовления, было показано, что стереоспецифичность катализатора $\beta\text{-TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ обусловлена главным образом структурой $\beta\text{-TiCl}_3$. Поэтому было интересно выяснить влияние термической обработки на структуру и катализические свойства TiCl_3 .

Наиболее наглядно изменение кристаллической структуры $\beta\text{-TiCl}_3$ при прогреве можно наблюдать методом микроскопического и электронно-микроскопического исследования. Под микроскопом частицы непрогретого TiCl_3 имеют размеры 1—3 μ , прогретого — 3—10 μ . Электронно-микроскопическое исследование показало, что эти частицы являются вторичным образованием: $\beta\text{-TiCl}_3$ (непрогретый) представляет собой довольно крупные скопления из игольчатых кристаллов, обладающих диаметром порядка сотых долей микрона (рис. 1, а и б). После прогрева при 200° в течение 20 час. часть препарата рекристаллизуется в гексагональные пластинки, заметно больших размеров, чем исходные кристаллы, другая часть остается без изменений (рис. 1, в). При прогреве при 300° в течение 2 час. скопления кристалликов рекристаллизуются, образуя, наряду с крупными гексагональными призмами, мелкие кристаллы, но значительно больших размеров по сравнению с исходными игольчатыми кристаллами (рис. 1, г). При 400° кристаллы становятся крупнее и имеют более правильную форму (рис. 1, д). При дальнейшем повышении температуры наблюдается диспропорционирование TiCl_3 с образованием TiCl_2 и летучего TiCl_4 , например, после прогрева при 500° в течение 2 час. в препарате содержится 15% TiCl_2 . а- TiCl_3 водородный, т. е. полученный восстановлением водородом при 800—850°, представляет собой скопления крупных гексагональных призм (рис. 1, е). Он диспропорционирует при более низкой температуре; например, препарат водородного а- TiCl_3 , прогретый в течение 2 час. при 450°, содержит около 40% двухвалентного титана, а при 470°—70%, но гексагональная форма кристаллов сохраняется (рис. 1, ж).

Результаты измерения удельной поверхности различных образцов TiCl_3 методом адсорбции азота находятся в соответствии с результатами электронно-микроскопического исследования. Поверхность TiCl_3 существенно не меняется, если температура прогрева не превышает 200°. Заметное изменение поверхности происходит около 250°, но и в этом случае общее изменение удельной поверхности составляет лишь 30% при постепенном повышении температуры и около 50% при быстром повышении (см. табл. 1). Большая величина удельной поверхности образцов прогретого TiCl_3 по сравнению с 3—5 $\text{m}^2/\text{г}$ для а- TiCl_3 , полученного вос-

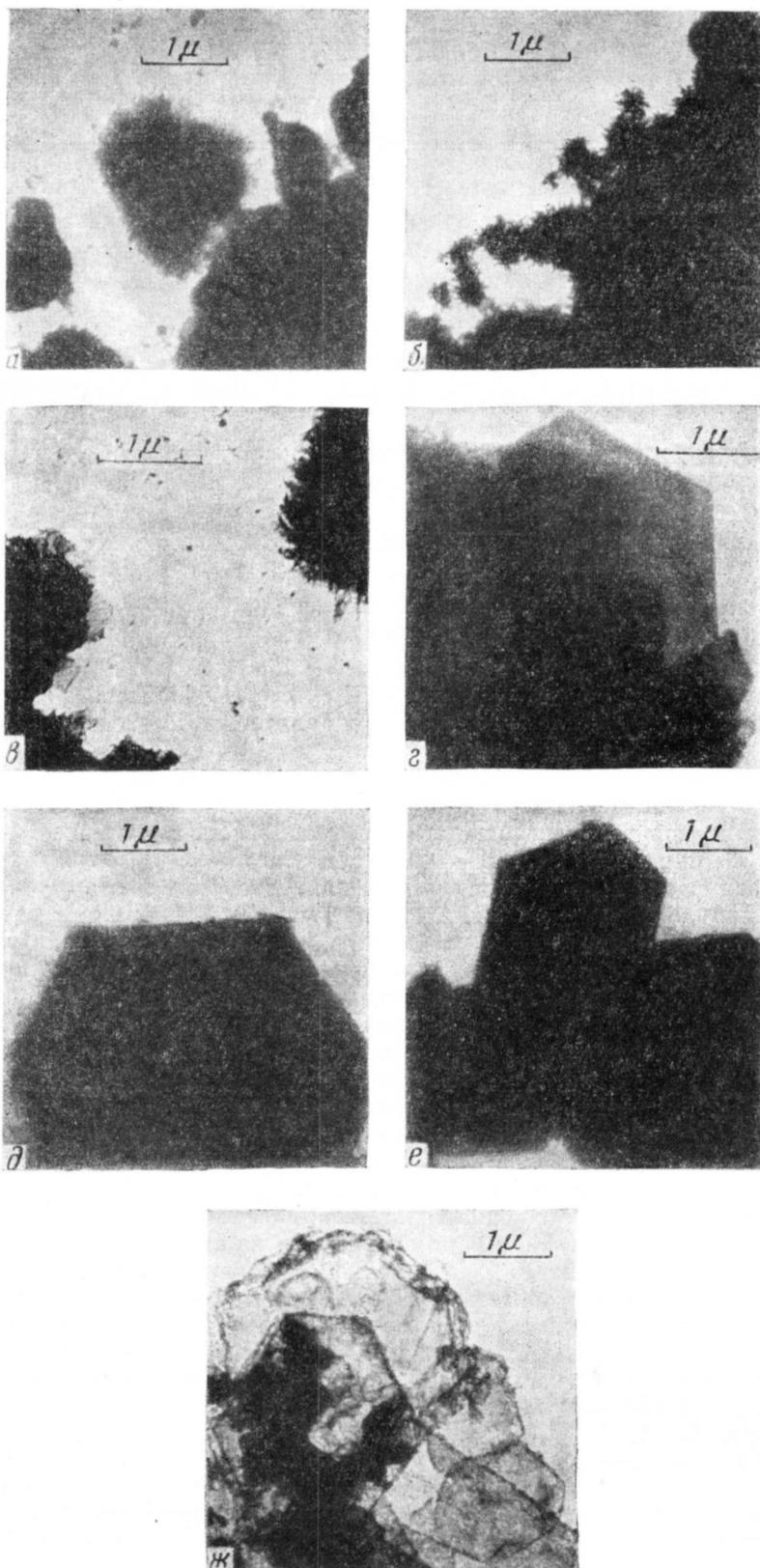


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки: а — β - TiCl_3 , полученный из TiCl_4 восстановлением $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ при 15° (образец № 5); б — то же, при 80° (образец № 9); в — β - TiCl_3 прогретый при 200° 20 час.; г — то же, при 300° , 2 часа; д — то же, при 400° , 10 час. е — α - TiCl_3 , полученный восстановлением водородом; ж — то же, прогретый при 470° , 2 часа

становлением водородом, свидетельствует о том, что фактические размеры кристаллов первого значительно меньше микрона либо они очень дефектны. Расчет удельной поверхности для кристаллов размером порядка 1 м дает величину в несколько квадратных метров на грамм, что на порядок меньше найденных экспериментальных значений.

Недавно Натта и сотрудники [2—4] сообщили, что $TiCl_3$ может также существовать в виде еще одной модификации, γ -формы, которая образуется при прогреве при 200 — 300° в течение 2—3 час. в атмосфере инертного газа. В рентгенограмме полученного таким образом препарата имеется очень интенсивный рефлекс с $d = 2,51 \text{ \AA}$ вместо очень интенсивной линии $d = 2,73 \text{ \AA}$, характерной для α - и β -форм. Наличие указанного рефлекса позволило сделать предположение о существовании плотнейшей кубической упаковки атомов хлора при слоистом расположении атомов титана. В остальных отношениях (цвет, удельный вес, химическое поведение) γ -форма почти не отличается от α -формы.

При проведении настоящего исследования термическая обработка β - $TiCl_3$ осуществлялась в вакууме при остаточном давлении 1—2 мм. Результаты рентгенографического исследования (табл. 2) показывают, что непрогретый $TiCl_3$ является β -формой; прогретый при 390° в течение 4,5 час. — α -формой, имеющей рентгенограмму, одинаковую с α - $TiCl_3$.

Таблица 1

Изменение удельной поверхности $TiCl_3$ при термической обработке в вакууме (остаточное давление 10^{-5} мн)

Температура прогрева, $^\circ\text{C}$	Продолжительность прогрева, часы		Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
	при данной температуре	общая	
100	4	4	117,0
100	8,5	8,5	107,0
200	3,0	11,5	121,2
200	8,0	16,5	114,4
200	15,5	24,0	100,3
250	3,0	27,0	78,8
300	5,0	32,0	76,2
400	2,0	34,0	78,0
100 ¹	2	2	52,0

¹ Образец прогревали в атмосфере аргона.

Таблица 2

Результаты рентгенографического анализа (CuK_α)

β - $TiCl_3$ без прогрева			$TiCl_3$, прогретый при 390° 4,5 часа			α - $TiCl_3$ (водородный)		
θ°	dA	интенсивность	θ°	dA	интенсивность	θ°	dA	интенсивность
8,22	5,38	ср.+	7,46	5,92	с.	7,70	5,74	с.
15,45	2,89	сл.	15,33	2,91	сл.	15,55	2,85	ср.
16,40	2,72	с.	16,52	2,70	с.	16,52	2,70	с.
17,10	2,61	сл.	21,18	2,13	ср.+	21,46	2,09	ср.
21,45	2,10	ср.+	25,85	1,76	с.	25,87	1,76	ср.+
23,10	1,96	сл.	27,05	1,69	ср.-	27,02	1,69	сл.
23,50	1,78	ср.+	27,92	1,64	ср.-	27,90	1,64	ср.
28,00	1,64	сл.	30,58	1,51	сл.	30,57	1,51	ср.
31,10	1,49	сл.	31,32	1,48	сл.	31,35	1,48	ср.
32,40	1,43	оч. сл.	31,78	1,46	ср.	31,83	1,46	оч. сл.
34,23	1,37	оч. сл.	34,50	1,36	оч. сл.	34,65	1,35	оч. сл.
42,85	1,13	оч. сл.	32,92	1,20	оч. сл.	39,65	1,20	оч. сл.
45,25	1,08	оч. сл.	43,02	1,13	ср.+	43,07	1,13	ср.-
			44,75	1,09	оч. сл.	44,90	1,90	оч. сл.
			45,70	1,08	сл.			
			49,10	1,017	сл.			
			50,55	0,995	оч. сл.			

Примечание: с.—сильная интенсивность, сл.—слабая, оч. сл.—очень слабая, ср.—средняя, ср.+—сильнее средней, ср.-слабее средней.

водородным. Полученные результаты хорошо совпадают с приведенными в статьях [2, 5]. Во всех случаях нам не удалось получить препарата, имеющего рефлекс $d = 2,51 \text{ \AA}$, характерный для γ -формы. Наиболее четкие рентгенограммы получены для препарата, прогретого при 390° ; но и препараты, прогретые при 300 — 350° в течение 2 час. дают рентгенограммы, характерные для $\alpha\text{-TiCl}_3$, хотя и менее отчетливые из-за меньших размеров кристаллов. Еще менее четкие рентгенограммы дают препараты, прогретые при 200 — 300° .

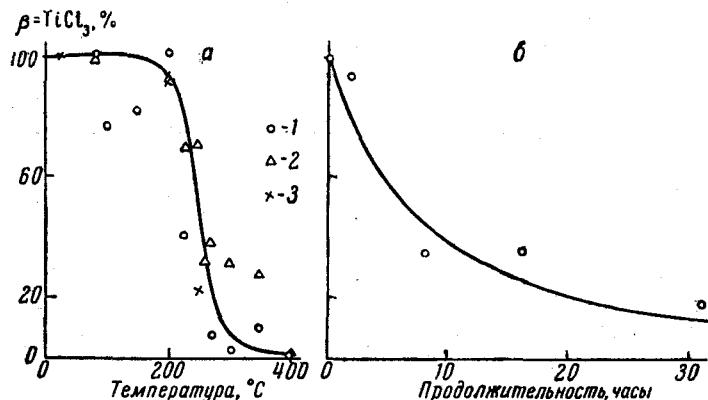


Рис. 2. Зависимость содержания $\beta\text{-TiCl}_3$ в препарате: *а* — от температуры прогрева; продолжительность прогрева 2 часа; *б* — от продолжительности прогрева при 200° (образец № 5 [1])

а: 1 — образец № 10; 2 — образец № 11; 3 — образец № 5 [1]

Для количественной оценки превращения $\beta\text{-TiCl}_3$ в $\alpha\text{-TiCl}_3$ при термической обработке был применен приближенный химический метод анализа, основанный на различной реакционноспособности α - и β -форм по отношению к триэтилалюминию (см. экспериментальную часть). Результаты фазового анализа препаратов TiCl_3 , прогретых при разных температурах в течение 2 час., показали, что интервал температуры перехода лежит в области 250 — 350° и несколько отличается по своей ширине и положению для разных образцов TiCl_3 в зависимости от условий получения (рис. 2, *а*). При 200° переход происходит очень медленно; даже через 30 час. переход еще не завершается (рис. 2, *б*). Утверждение Бека

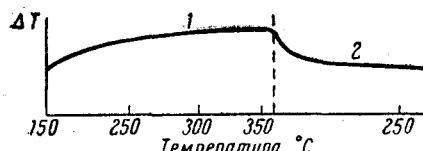


Рис. 3. Термограмма TiCl_3
1 — область нагревания; 2 — область охлаждения

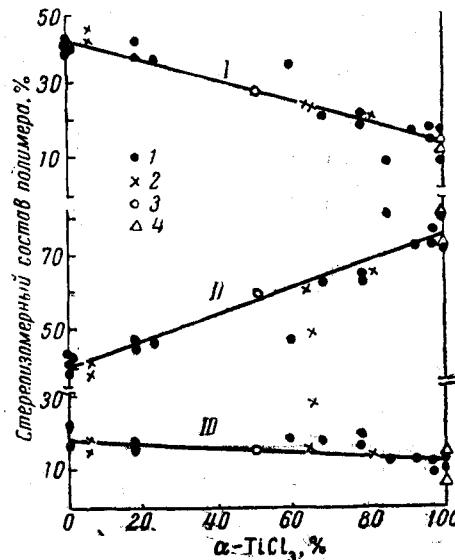
и Мозера [6] о переходе коричневой модификации TiCl_3 в фиолетовую при 120 — 150° в нашем случае не подтвердилось. Методом термического анализа не обнаружено заметного теплового эффекта при переходе $\beta\text{-TiCl}_3$ в α -форму. По данным Бека и Мозера [6], теплота растворения коричневой модификации TiCl_3 на $2,4$ ккал больше, чем фиолетовой; такой тепловой эффект вполне можно обнаружить на термограммах. Отсутствие на последних заметного пика (рис. 3) указывает на постепенный характер перехода, свойственный монотропному превращению.

При полимеризации пропилена на катализаторах, приготовленных из $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и препаратов TiCl_3 , прогретых в различных условиях, содержание изотактической фракции в полимере монотонно возрастает, а атактической и стереоблокной фракций — убывает с увеличением содержания α -формы в препарате (рис. 4). Прогрев TiCl_3 выше 400° приводит к снижению общей активности и стереоспецифичности катализатора из-за

частичного диспропорционирования с образованием TiCl_2 ; например, при применении TiCl_3 , прогретого при 450 и 500°, получаются полимеры, содержащие 67 и 65% изотактической фракции, соответственно. При применении механической смеси из равных количеств $\alpha\text{-TiCl}_3$ и $\beta\text{-TiCl}_3$ фракционный состав полимера соответствует вычисленному на основании найденной линейной зависимости. Образцы $\alpha\text{-TiCl}_3$, полученные путем прогрева β -формы, и $\alpha\text{-TiCl}_3$ водородный обладают одинаковой стереоспецифичностью.

Рис. 4. Зависимость стереоизомерного состава полипропилена, образующегося при полимеризации пропилена катализаторами $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ от содержания $\alpha\text{-TiCl}_3$ в исходном препарате: I — атактическая фракция; II — изотактическая фракция; III — стереоблочная фракция

1 — исходный $\beta\text{-TiCl}_3$ и прогретый в течение 2 час. при различных температурах выше 200°; 2 — $\beta\text{-TiCl}_3$, прогретый разное время при 200°; 3 — механическая смесь из 50% $\beta\text{-TiCl}_3$ и 50% $\alpha\text{-TiCl}_3$; 4 — $\alpha\text{-TiCl}_3$ — водородный



Естественно допустить, что ответственными за образование атактической части полимеров являются дефекты кристалла TiCl_3 , а изотактической — определенные грани кристаллов правильной структуры. При прогреве $\beta\text{-TiCl}_3$ кристаллы должны обладать максимальной дефектностью в области полупревращения $\beta\text{-TiCl}_3$ в $\alpha\text{-TiCl}_3$. Следовательно, при применении TiCl_3 , прогретого при соответствующей такой области температуре, должно наблюдаться максимальное содержание атактической фракции в полимере.

Линейная зависимость стереоспецифичности катализатора от содержания образующегося при прогреве $\alpha\text{-TiCl}_3$ и отсутствие зависимости от условий прогрева $\beta\text{-TiCl}_3$, а также способа получения образца, позволяет сделать заключение, что и в том и в другом случае катализитическими центрами являются участки поверхности с правильной кристаллической структурой, т. е. определенные грани кристаллов. Следовательно, соотношение между содержанием атактической и изотактической фракций в полимере определяется отношением величин поверхности двух видов граней кристаллов и относительной скоростью элементарных реакций полимеризации с участием двух типов активных центров.

Катализитическая активность TiCl_3 существенно не меняется с увеличением содержания α -формы в препарате (рис. 5). Это не является неожиданным, поскольку при прогреве удельная поверхность TiCl_3 существенно не меняется.

Так как удельная поверхность $\alpha\text{-TiCl}_3$ водородного в 10—20 раз меньше, то катализитическая активность этого препарата значительно ниже, чем для $\alpha\text{-TiCl}_3$, полученного путем прогрева β -формы (глубина превращения около 90% достигалась за 47 час.).

Неожиданные результаты получены при применении системы $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (табл. 3). Такой катализатор при применении $\beta\text{-TiCl}_3$

Таблица 3

Зависимость стереоспецифичности катализатора $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$ от содержания $\alpha-TiCl_3$ в препарате

Содержание α -формы $TiCl_3$, %	Продолжительность полимеризации, часы	Выход твердого полимера, %	Экстракция		
			фракция, экстрагируемая эфирем, %	фракция, экстрагируемая гептаном, %	нерасторовимый остаток, %
0	5	39	57,4	20,2	22,4
0	25	22	50,6	23,3	26,1
97	24	28	6,0	3,4	90,6
100	—	15	5,0	5,4	89,6
100 ¹	24	21	4,4	2,2	93,4
100 ²	30	16	6,2	3,3	90,5
100 ²	30	9	4,5	4,7	90,8
57 ³	30	35	34,3	15,9	49,8

¹ $TiCl_3$, прогретый при 500° в течение 2 час. ² $\alpha-TiCl_3$, водородный. ³ Механическая смесь из $\alpha-TiCl_3$ и $\beta-TiCl_3$.

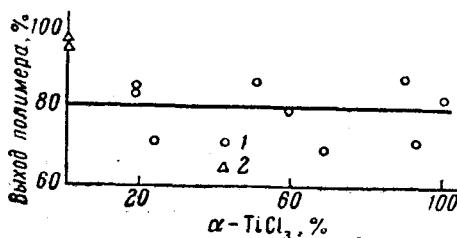


Рис. 5. Зависимость выхода твердого полимера от содержания $\alpha-TiCl_3$ в препарате, использованном для получения катализатора $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$

Молярное отношение $C_2H_5/TiCl_3$: 1 — 200—300; 2 — 50—100

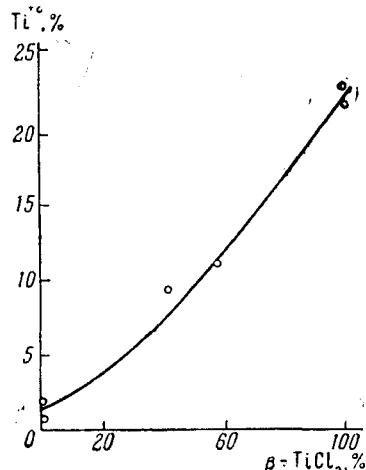
обладает очень низкой стереоспецифичностью, но стереоспецифичность катализатора с $\alpha-TiCl_3$ выше, чем в системе $\alpha-TiCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$. Кроме того, такой катализатор сохраняет стереоспецифичность, даже если используется $TiCl_3$, прогретый при 500° и содержащий 15% $TiCl_2$. Активность катализаторов $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$ значительно ниже таковой для системы $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$.

Экспериментальная часть

Метод получения $\beta-TiCl_3$ описан в предыдущей работе [1].

Термическую обработку $TiCl_3$ проводили в ампулах из термостойкого стекла при остаточном

Рис. 6. Зависимость степени восстановления препаратов от содержания $\beta-TiCl_3$



давлении 1—2 м.м. Постоянная температура в электропечи или в бане со сплавом Вуда поддерживалась при помощи потенциометра типа ЭПВ-01. Для электронно-микроскопической съемки на приборе БМ-3 использовали суспензию $TiCl_3$ в гексане. Рентгенограммы получены на ионизационной установке ГУР-3. Для предотвращения разложения $TiCl_3$ препараты помещали в мешочки из полистиленовой пленки толщиной 20 μ . Удельную поверхность $TiCl_3$ измеряли методом адсорбции азота, прогрев образцов проводили прямо на адсорбционной установке в съемной электропечи. Термограммы сняты на термографе Курнакова.

Анализ препаратов $TiCl_3$ на содержание α -и β -форм проводили следующим образом. В пробирку с пришлифованной пробкой в противотоке аргона вводили навеску $TiCl_3$ и раствор $Al(C_2H_5)_3$ (концентрация 1,2 моль/л, $Al/Ti=2$), пробирку помещали в термостат при 25° и встряхивали при помощи вибратора. Через 8 час. твердый продукт отделяли центрифугированием (около 5 мин.), промывали дважды растворителем и разлагали 2 ч. раствором соляной кислоты в присутствии сульфата аммония в качестве стабилизатора трехвалентного титана. Выделившийся газ собирали в газометр.

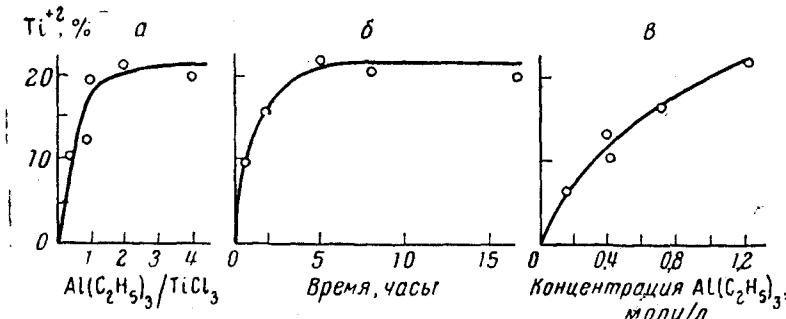
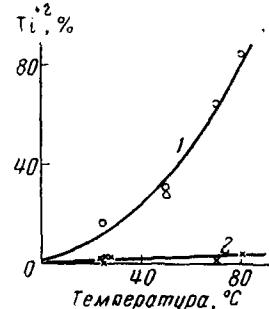


Рис. 7. Зависимость степени восстановления β - $TiCl_3$: а — от молярного отношения $Al(C_2H_5)_3/TiCl_3$ (5 час, 25° , концентрация $Al(C_2H_5)_3 = 1,2$ моль/л); б — от продолжительности реакции (концентрация $Al(C_2H_5)_3 = 1,2$ моль/л, $Al/Ti = 2$, 25°); в — от концентрации $Al(C_2H_5)_3$ ($Al/Ti = 2$; 25° , 5 час.)

и определяли содержание водорода сжиганием над палладиевым катализатором. По объему выделившегося водорода судили о количестве двухвалентного титата и на основании градуировочной кривой (рис. 6) определяли содержание β -формы в препарате. Предварительными опытами было установлено, что молярное отношение Al/Ti от 1 до 4 (рис. 7, а) и продолжительность реакции выше 5 час. (рис. 7, б) почти не влияют на степень восстановления β - $TiCl_3$. Сильное влияние оказывает температура реакции (рис. 8) и концентрация триэтилалюминия (рис. 7, в). Не очень высокая точность анализа ($\pm 5\%$) обусловлена гетерогенностью реакции и, по-видимому, может быть повышена проведением реакции при более высокой температуре (70 — 80°). Мы проводили восстановление при комнатной температуре (25°) из-за простоты опыта.

Рис. 8. Зависимость степени восстановления β - $TiCl_3$ (1) и α - $TiCl_3$ (2) от температуры
Концентрация $Al(C_2H_5)_3 = 1,2$ моль/л; $Al/Ti = 2$, продолжительность реакции 2 часа



Полимеризацию пропилена осуществляли в ампулах при 20 — 25° , молярное отношение $Al(C_2H_5)_3/TiCl_3$ и $Al(C_2H_5)_2Cl/TiCl_3 = 2,5$, концентрация алюминийорганического компонента в реакционной смеси — $0,05$ — $0,1$ моль/л. Стереоизомерный состав полимеров определяли методом экстракции, как описано в предыдущей работе [1].

Мы пользуемся случаем выразить благодарность Л. А. Волковой за снятие рентгенограмм, Б. С. Тучкову за электронно-микроскопическую съемку и С. П. Жданову за измерение удельных поверхностей образцов.

Выходы

1. Электронно-микроскопическим, рентгенографическим и химическим методами исследовано изменение структуры $TiCl_3$ при термической обработке. Установлено, что после прогрева в вакууме при 300 — 400° в течение 2 час. β - $TiCl_3$ полностью переходит в α -форму; образование γ -формы не было обнаружено. Переход носит постепенный характер; начало образования α -формы и ширина температурного интервала перехода зависят от условий получения β - $TiCl_3$. Выше 400 — 450° наблюдается образование $TiCl_2$.

2. Показано, что β - $TiCl_3$ и α - $TiCl_3$, полученный прогревом β -формы, имеют большую удельную поверхность, чем объясняется их высокая катализитическая активность.

3. Установлено, что стереоспецифичность катализатора $TiCl_3$ — $-Al(C_2H_5)_3$ монотонно возрастает с повышением содержания α -формы $TiCl_3$ в препарате. Это позволяет заключить, что катализитическими центрами являются участки поверхности $TiCl_3$ с правильной кристаллической структурой.

4. Разработан химический метод приближенного фазового анализа α - и β - $TiCl_3$.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Коротков, Ли Цзун-чан, Высокомолек. соед., 3, 686, 1961.
2. G. Natta, P. Corradini, I. V. Bassi, L. Porri, Rend. Accad. Lincei, Cl. Sci. fis. mat. nat., 24, 121, 1958.
3. G. Natta, E. Corradini, J. Allgra, Rend. Accad. Lincei. Cl. Sci. fis. mat. nat., 26, 155, 1959.
4. G. Natta, L. Porre, L. Fiore, Gazz. Chim. Ital. 89, 3, 1959.
5. W. Klemm, E. Kroese, Z. anorgan. Chem., 253, 218, 1947.
6. F. Beck, L. Moser, Sitzungsberichte der Math. Naturw. Klasse Abt. IIb, 121, 971, 1912; 122, 1067, 1913.

EFFECT OF THE STRUCTURE OF TITANIUM CHLORIDE UPON THE STEREOSPECIFICITY OF COMPLEX CATALYSTS. II. CHANGES IN THE STRUCTURE AND CATALYTIC PROPERTIES OF TITANIUM TRICHLORIDE ON THERMAL TREATMENT

A. A. Korotkov, Li Tsun-ch'an

S u m m a r y

Changes in the structure and catalytic properties of $TiCl_3$ during thermal treatment were investigated by electron microscopic, x-ray and chemical methods. It has been found that heating for 2 hours at 300—400° in vacuum completely transforms β - $TiCl_3$ to the α -form; formation of the γ -compound was not observed. The transformation occurs gradually. The beginning of the α -conversion and the width of the transition temperature range depends upon the conditions of preparation of β - $TiCl_3$, β - $TiCl_3$ and α -form obtained from β - $TiCl_3$ possess a large specific surface area, which explains their high catalytic activity. On the example of propylene polymerization it has been shown that the stereospecificity of the catalyst $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ increases monotonously with increasing α - $TiCl_3$ content of the preparation. This leads to the conclusion that the catalytic centers are the sites of the $TiCl_3$ surface with regular crystalline structure. A chemical method for the approximate phase analysis of α -and β - $TiCl_3$ has been developed.