

ГЕТЕРОГЕННАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ $TiCl_3 + Al + AlCl_3$ и $TiCl_3 + (Al + HCl)$

Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева

Среди многочисленных катализитических систем, применяемых при полимеризации α -олефинов, особое положение занимают системы, содержащие галогенид металла, например, $AlCl_3$, $TiCl_4$ и т. п. в смеси с порошкообразными металлами. Известны катализаторы полимеризации моно- и диолефинов типа $TiCl_2 +$ порошкообразный металл (Fe , Zn , Mg , Al) в смеси с $AlCl_3$ [1]; $TiCl_4 +$ металлический алюминий [2]; $CoCl_2 +$ металлический магний или алюминий; $Ti(OCH_3)_4 +$ металлический алюминий в смеси с $AlCl_3$ [3]. На катализитическую активность этих систем существенное влияние оказывает введение различных добавок. Так, количественный выход полиэтилена был получен в среде бензола при добавлении небольшого количества сулемы к смеси четыреххлористого титана с металлическим алюминием [4].

Введение в систему, состоящую из смеси четыреххлористого титана с металлическим алюминием, некоторых направляющих добавок, таких как вещества, легко отдающие кислород при разложении, газообразный или растворенный кислород в молекулярной форме, приводило к изменению скорости реакции и свойств образующегося продукта. При этом течение реакции зависело от выбора и концентрации направляющей добавки [5].

Введение в качестве добавок небольших количеств ацетиленовых углеводородов или замещенных углеводородов, содержащих этиленовую группу, к системам, содержащим щелочные металлы в качестве металлической компоненты, значительно повышает активность катализаторов в реакциях полимеризации и сополимеризации этилена [6].

Аналогично органические соединения, содержащие карбонильную функциональную группу, будучи введены в катализитическую систему, полученную смешением щелочных металлов с галоидной солью металла переменной валентности (из IV—VIII групп периодической таблицы Менделеева), способствуют образованию высококристаллических полимеров этилена и некоторых других полиолефиновых углеводородов [7].

Что же касается катализитических систем, состоящих из хлорида трехвалентного титана, хлористого алюминия и металлического алюминия, то в литературе имеется только одно указание о получении твердого полимера этилена [2]. Однако никаких данных об условиях полимеризации, соотношении компонентов, качестве полимера и т. д. в литературе совершенно не приведено. Поэтому мы решили проверить данную катализитическую систему в реакции полимеризации этилена и получить более подробные данные о процессе полимеризации олефинов и свойствах получаемого полимера.

Полимеризацию проводили при 60° в термостатированных реакторах емкостью 4 л по методике, описанной в работе [8]. В качестве мономера использовали этиленовую фракцию газа пиролиза керосина, содержащую 96—98% этилена. Давление во время процесса поддерживали на уровне 10 atm, причем при падении давления до 8 atm вводили дополнительное количество этилена.

Выбранная катализитическая система, состоящая из указанных выше трех компонент, оказалась весьма активной в реакции полимеризации этилена, тогда как каждая из компонент катализатора, взятая индивидуально, практически не обладала активностью для катализирования полимеризации этилена в твердые продукты. То же относится и к комбинациям любых пар из этих компонент катализатора, за исключением пары: треххлористый титан + металлический алюминий, в присутствии которой полиэтилен, хотя и был получен, но с малым выходом (табл. 1).

Таблица 1
Полимеризация этилена на системе
 $TiCl_3 + Al + AlCl_3$ (сублимат)
($AlCl_3$ — 4 г, $TiCl_3$ — 4 г, растворителя — 300 г)

Растворитель	Алюминий металлический, г	Время полимеризации, часы	Выход полиэтилена, г
Бензол	0,8	15,0	400,0
Бензол	0,8	18,0	360,0
Бензол *	11,5	10,0	220,0
Бензол *	11,5	7,0	200,0
Бензол	—	17,0	—
Бензол	—	36,0	—
Бензол	—	17,0	—
Бензол **	11,5	17,0	—
Бензол **	0,8	18,0	—
Бензол ***	0,8	18,0	8,0
Толуол	0,8	15	260,0
Толуол	0,8	18	198,0
o-Ксиол	0,8	15	65,0
o-Ксиол	0,8	14	50,0
Хлорбензол	0,8	17,0	300,0
n-Дихлорбензол	11,5	15,0	17,0
Циклогексан	11,5	13,0	34,0
μ-Гептан	0,8	14,0	10,5
κ-Гептан *	11,5	17,0	150,0

* В отсутствие $AlCl_3$, но Al обрабатывали газообразным хлористым водородом в течение 0,25 часа. ** В отсутствие $AlCl_3$. *** В отсутствие $TiCl_3$.

Интересно, что активность катализатора связана с природой растворителя, применяемого в реакции полимеризации. Этот факт не отмечался ни в одной из цитированных выше работ.

На рис. 1 представлены кинетические кривые, характеризующие процесс полимеризации этилена в среде бензола, толуола, o-ксиола, хлорбензола, n-дихлорбензола, μ-гептана и циклогексана. Характерно, что в растворителях, обычно применяемых в практике проведения полимеризации в присутствии катализитических систем Циглера — Натта (такие как μ-гептан или циклогексан), скорость полимеризации оказалась наименьшей. Гораздо активнее реакция протекала в среде ароматических углеводородов и, особенно, в бензоле. Обращает на себя внимание тот факт, что как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители, содержащиеся в бензольном ядре, уменьшают скорость поглощения этилена, причем чем больше заместителей в ядре, тем медленнее идет процесс полимеризации.

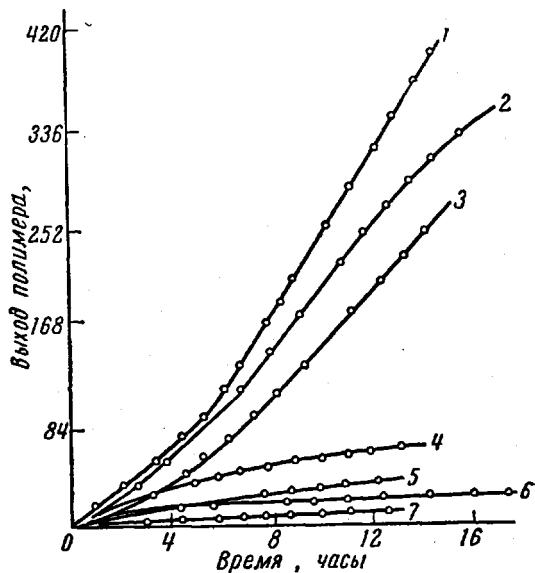
Совершенно очевидно, что скорость полимерационного процесса определяется природой комплекса, реализуемого в реакционной смеси. Можно предположить, что треххлористый титан, металлический алюминий и хлористый алюминий при участии растворителя образуют катализитический комплекс, в котором компоненты находятся во взаимном равновесии. Роль хлористого алюминия заключается, по всей вероятности,

в активировании поверхности металлического алюминия и треххлористого титана, а также, возможно, в частичном арилировании гетерогенных компонент катализатора. При этом поскольку хлористый алюминий с ароматическими углеводородами образует свои комплексы, то, естественно, необходимо учитывать, что такие комплексы также могут играть значительную роль в процессах формирования каталитической системы и полимеризации.

На основании полученных результатов естественно было ожидать высокой катализитической активности системы, состоящей из треххлористого

Рис. 1. Выход полиэтилена во времени в зависимости от полимеризации в различных растворителях:

1 — бензол; 2 — хлорбензол; 3 — толуол; 4 — о-ксилол; 5 — циклогексан; 6 — *n*-дихлорбензол; 7 — *n*-гептан



титана и металлического алюминия в случае, если алюминий подвергнуть предварительной обработке сухим хлористым водородом в среде ароматических или насыщенных углеводородов, согласно хорошо известной реакции Радзивановского [9]. В процессе обработки алюминия хлористым водородом образуется осадок хлористого алюминия, отличающийся от обычного яркой желто-буровой окраской.

Таблица 2

Полимеризация этилена на системе $TiCl_3 + (Al + HCl)$
(60°, 15 час., 300 г бензола)

Катализатор, г	$TiCl_3$	Среда для приготовления $AlCl_3 + Al$	Время выдержки, часы	Выход продукта, г	
				полиэтилен	гексаэтилбензол
4	4	Бензол	0,5	4,0	110
4	4	То же	2,0	3,0	100
4	4	» »	21,0	31,5	91,0
8	8	» »	24,0	11,0	70
8	8	» »	23,0	20,0	300,0
4	4	» »	90,0	75,0	3,0
4	4	» »	120	350,0	—
4	4	<i>n</i> -Гептан	2,0	—	—
4	4	То же	92,0	—	—
4	4	Бензол*	24,0	120,0	—

* Бензол перед полимеризацией заменен на *n*-гептан.

Анализ осадка, полученного в среде бензола, по методикам, описанным в работе [10], показал, что он представляет собой хлористый алюминий дефектной структуры, содержащий сверхстехиометрическое количество хлора (молярное отношение $Cl : Al = 3,3 - 3,4$) и некоторое количество фенильных групп (до 0,03 моля фенола на моль алюминия после окисления и обработки осадка водой).

Катализатор, полученный смешением треххлористого титана с активированным металлическим алюминием, оказался более активным, чем катализатор полимеризации этилена, описанный выше.

Работая с этим катализатором, мы столкнулись с фактом совместного протекания реакции полимеризации этилена и реакции алкилирования растворителя (бензола). Результаты представлены в табл. 2. Обработку алюминиевой стружки хлористым водородом проводили в течение 16 час. при 50°.

Алюминий, активированный хлористым водородом в среде бензола, без треххлористого титана оказался прекраснейшим алкилирующим агентом, значительно более активным, чем алкилирующий катализатор, состоящий из металлического алюминия в смеси с сублимированным хлористым алюминием (табл. 3). Реакция алкилирования бензола этиленом шла настолько глубоко, что продуктом реакции практически являлся лишь один гексаэтилбензол, образующийся с исключительно высоким выходом (т. пл. 128°, по литературным данным т. пл. 129° [11]). Для сравнения отметим, что лучшие выходы гексаэтилбензола, полученные в аналогичной реакции в присутствии 60,0 г AlCl_3 , не превышали 50,0 г [12].

Таблица 3
Алкилирование бензола этиленом в присутствии
катализатора $\text{TiCl}_3 + (\text{Al} + \text{HCl})$
(60°, 15 час.)

Алюминий металличес- кий, г	Бензол, г	Выход гекса- этилбензола, г	Весовое соотно- шение гексаэтил- бензол : алю- миний
34,5	350,0	545,0	16,3
23,0	250,0	300	13,0
23,0	300,0	783,0	34,1
11,0	300,0	270,0	23,5
6,0	300,0	115,0	19,2
4,0 *	250,0	35,0	4,75

* 4,0 г Al + 4,0 г AlCl_3 (сублимат).

Обращает на себя внимание исключительно высокая скорость поглощения этилена по сравнению с аналогичным катализатором, полученным при смешении металлического алюминия с обычным хлористым алюминием (сублимированным). Это хорошо видно при сравнении диаграмм поглощения этилена в процессе алкилирования бензола в одинаковых условиях (рис. 2).

Интересно, что как было уже отмечено выше, добавление к этому катализатору треххлористого титана направляет реакцию в сторону образования полиэтилена. Преобладание реакции полимеризации над реакцией алкилирования в значительной мере зависит от времени выдержки катализирующего комплекса до начала реакции. При увеличении времени выдержки увеличивается выход полиэтилена по сравнению с выходом гексаэтилбензола.

Процесс гетерогенной катализитической полимеризации в присутствии $\text{TiCl}_3 + (\text{Al} + \text{HCl})$, так же как и в присутствии $\text{TiCl}_3 + \text{Al} + \text{AlCl}_3$, существенным образом зависел от выбранного растворителя. Лучшим оказался бензол. В насыщенных углеводородах (бензине, *n*-гептане) полиэтилен практически не получался.

Однако нам удалось показать, что эффект растворителя наблюдается в значительной степени только на стадии формирования катализатора и особенно на стадии обработки металлического алюминия хлористым водородом. Если обработку металлического алюминия хлористым водородом проводить в среде бензола, после чего катализитический комплекс

в смеси с $TiCl_3$ перенести в инертный растворитель (n -гептан), то полимеризация этилена протекает с высокими выходами (см. табл. 2).

Очевидно, в условиях проведения реакции гидрохлорирования в насыщенных углеводородах, например, в n -гептане, растворитель не участвует в образовании каталитически активного комплекса, тогда как в присутствии ароматических соединений (бензол), способных взаимодействовать с одной из гетерогенных компонент катализатора, образуются систе-

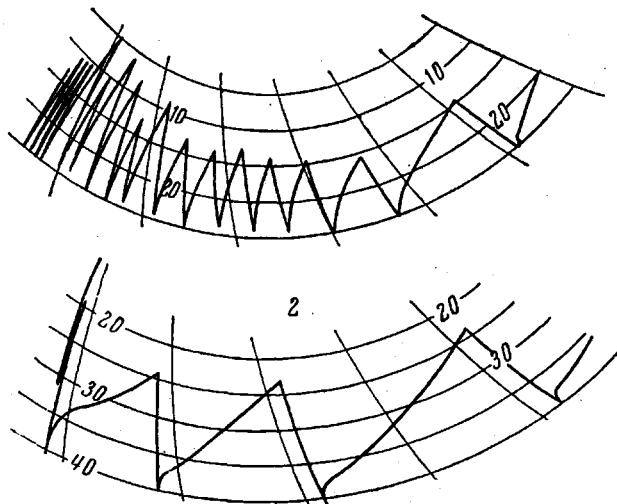


Рис. 2. Рабочие диаграммы поглощения этилена в реакции алкилирования бензола этиленом на катализаторах:
1 — $TiCl_3 + (Al + HCl)$; 2 — $TiCl_3 + Al + AlCl_3$.

мы, полимеризующие этилен. Таким образом, создаются благоприятные условия для образования гетерогенного комплекса, составленного на основе алюминия, титана, хлора и бензола.

Следует отметить также, что при добавлении четыреххлористого титана к высокоеффективному катализатору алкилирования, полученному обработкой металлического алюминия хлористым водородом, наблюдалось восстановление титана до более низкой степени окисления. При этом получался активный катализатор полимеризации этилена, по всей вероятности, аналогичный полученному Натта из алюминия, четыреххлористого титана и хлористого алюминия [10]. Из осадка был выделен комплекс состава $[Al_2TiCl_8]C_6H_6$, который был описан в работе [13].

Итак, обобщая накопленный материал, можно отметить ряд характерных для исследованной катализитической системы особенностей.

а) Активная катализитическая система полимеризации этилена получается только в присутствии трех компонент гетерогенного комплексного катализатора: треххлористого титана, хлористого алюминия и металлического алюминия. Однако реакция полимеризации этилена в принципе протекает уже в присутствии только треххлористого титана и металлического алюминия.

б) Очевидно, строение катализитического комплекса, ответственного за процесс полимеризации этилена, должно исключать структуры, приводящие к алкилированию ароматических соединений олефинами.

Активный алкилирующий катализатор, состоящий из смеси хлористого алюминия с металлическим алюминием, превращается в активный катализатор полимеризации при добавлении всего лишь одной компоненты — треххлористого титана, причем скорость поглощения этилена зна-

чительно уменьшается по сравнению со скоростью поглощения этилена при алкилировании.

в) На процесс полимеризации в присутствии исследованной катализитической системы существенное влияние оказывает природа растворителя, в котором проходит процесс приготовления катализатора и проводится реакция полимеризации. Очевидно, растворитель непосредственно участвует в формировании катализатора.

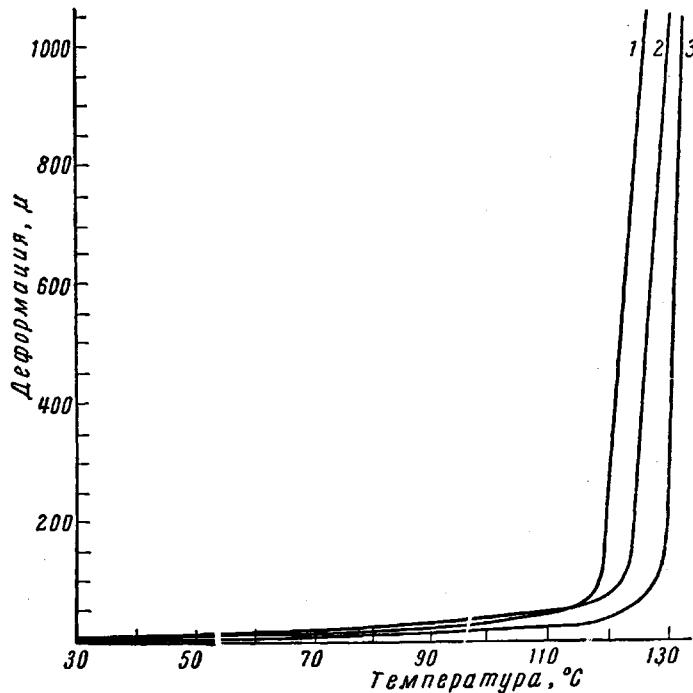


Рис. 5. Термомеханические кривые полиэтилена, полученного на системе $TiCl_3 + Al + AlCl_3$ (1), на системе $TiCl_3 + (Al + HCl)$ (2) и на катализаторе Циглера (3)

В дальнейшем мы сделали попытку выяснить топохимию полимеризационного процесса в присутствии данной катализитической системы. Основное внимание было направлено на определение местонахождения активных центров.

Было обращено внимание, что дисперсность получаемого полимера зависит от дисперсности применяемого металлического алюминия. В присутствии металлических опилок всякий раз получался полимер в виде мелкого порошка, как это хорошо видно на рис. 3. При применении же нарезанной алюминиевой проволоки полиэтилен получался в виде столбиков, осью которых являлась значительно уменьшенная в диаметре, по сравнению с исходной, проволока, покрытая треххлористым титаном. На рис. 4, а показан внешний вид полиэтилена (в натуральную величину), полученного в присутствии алюминиевой проволоки. Хорошо видна алюминиевая проволока, специально открытая путем удаления части полимера. На рис. 4, б приведен поперечный разрез полимерных столбиков — в центре видны алюминиевые стержни; темный слой вокруг стержней — треххлористый титан. На фотографиях хорошо просматриваются укладки полимерных образований, характеризующих рост полимерных цепей.

В поляризационный микроскоп хорошо видны различные микро- и макрообразования типа фибрилл, сферолитов и др. Последние в настоящее время являются предметом исследования.

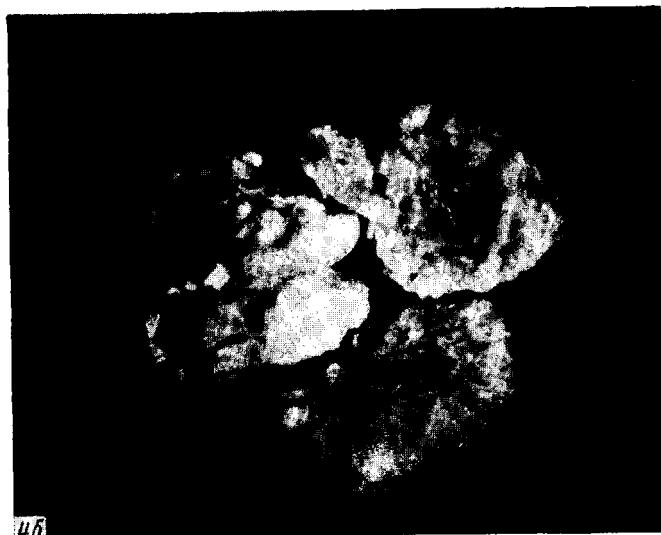


Рис. 3. Полиэтилен, полученный в присутствии алюминиевых опилок ($\times 15$)

Рис. 4. Полиэтилен, полученный в присутствии алюминиевой проволоки:

a — общий вид; *б* — поперечный разрез ($\times 15$)

Во всех случаях в присутствии катализитической системы, состоящей из смеси треххлористого титана, металлического алюминия и хлористого алюминия, получен твердый полиэтилен белого цвета с высокой температурой плавления (120—135°), что характерно для полиэтилена линейного строения. Физико-механические свойства были близки к аналогичным характеристикам полиэтилена, получающегося в присутствии обычных циглеровских катализаторов.

На рис. 5 приведена типичная термомеханическая кривая полиэтилена, полученного на системе $TiCl_3 + AlCl_3 + Al$ (кривая 1) и на системе $TiCl_3 + (Al + HCl)$ (кривая 2). Там же для сравнения приведена типичная термомеханическая кривая полиэтилена, полученного в присутствии циглеровского катализатора (кривая 3).

Выражаем благодарность В. С. Этлису за помощь в работе и ценные советы.

Выводы

1. Изучена полимеризация этилена в присутствии гетерогенных катализитических систем $TiCl_3 + Al + AlCl_3$ и $TiCl_3 + (Al + HCl)$. Показано, что обе системы могут быть использованы для получения с высоким выходом твердого полиэтилена с температурой плавления 120—135°.

2. Необходимой компонентой катализатора полимеризации является треххлористый титан. В его отсутствие катализитическая система полимеризации превращается в активный катализатор алкилирования.

3. Существенную роль в формировании катализитической системы полимеризации играет растворитель. Активность катализатора связана с природой применяемого растворителя.

4. Активные центры полимеризации находятся непосредственно на металлической компоненте катализатора, с обязательным участием треххлористого титана.

5. В полиэтилене просматриваются укладки полимерных образований, характеризующие рост полимерных цепей в процессе полимеризации. Наблюдаются различные микро- и макрообразования типа фибрилл, сферолитов и др.

Поступила в редакцию
10 VI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Франц. пат. 1155962, 1958; РЖХим., 1961, 1П 172.
2. K. Fukui, T. Kagiya, T. Shimidzu, T. Yagi, S. Machi, J. Polymer Sci., 37, 341, 1959; K. Fukui, S. Ykasa, T. Kagiya, J. Polymer Sci., 37, 353, 1959.
3. N. G. Gaylord, H. F. Mark, Linear and Stereoregular Addition Polymers, Interscience Publishers, Inc., N. Y., 1959.
4. Франц. пат. 1137020, 1957; РЖХим., 1959, 55485.
5. R. Z. Ray, T. O. Sistrunk, Пат. США 2868771, 1959; Пат. США 2868772, 1959; РЖХим., 1961, 8Р138 и 8Р139.
6. A. W. Anderson, M. I. Gro, Пат. США 2879263, 1959; РЖХим., 1961, 9П130.
7. F. L. Pillar, H. N. Friedlander, O. O. Yuveland, E. Field, Пат. США 2881156, 1959; Chem Abstrs., 55, 25365, 1961.
8. В. С. Этлис, К. С. Минскер, А. И. Кириллов, М. М. Кучеренко, Ж. прикл. химии, 32, 418, 1959.
9. C. Radziewowski, Ber., 28, 1135, 1895.
10. G. Natta, G. Mazzanti, G. Pregaglia, Gazz. Chim. Ital., 89, 2065, 1959.
11. Словарь органических соединений, том II, под ред. И. Хейльброна и Г. М. Бейбери, изд. ин. лит., 1949.
12. Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, Изд. ин. лит., 1949, стр. 462.
13. H. Martin, F. Vohwinkel, Ber., 94, 2416, 1961.

**HETEROGENEOUS CATALYTIC POLYMERIZATION OF ETHYLENE
IN THE PRESENCE OF $TiCl_3 + Al + AlCl_3$ AND $TiCl_3 + (Al + HCl)$** **G. A. Razuvayev, K. S. Minsker, G. T. Fedoseeva****S u m m a r y**

The polymerization of ethylene in the presence of the heterogeneous catalytic systems $TiCl_3 + Al + AlCl_3$ and $TiCl_3 + Al + HCl$ has been investigated. Both systems may be used to prepare solid polyethylene of melting temperature 120–135° in high yield. The catalyst complex responsible for the polymerization of ethylene should not contain structures leading to alkylation of aromatic compounds by olefins. A necessary component of the catalyst is titanium trichloride. In its absence the complex transforms into an active alkylation catalyst. The nature of the solvent in which the catalyst is formed and the polymerization takes place exerts a considerable effect on the polymerization in the presence of the above catalyst system. Evidently the solvent plays a direct part in the catalyst formation process. The active polymerization centers have been shown to be located directly on the metal component of the catalyst, the participation of titanium trichloride also being required. Various micro- and macro formations of the type of fibrils, spherulites etc. can be discerned in the polymer.