

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1963

Том V

№ 9

УДК 541.64+678.742

ГЕТЕРОГЕННАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ
МЕТАЛЛ — ХЛОРИД МЕТАЛЛА

Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева,
Б. П. Штаркман

Недавно нами было показано [1], что при полимеризации этилена в среде ароматических или алифатических углеводородов в присутствии гетерогенных катализитических систем $TiCl_3 + Al + AlCl_3$ и $TiCl_3 + (Al + HCl)$ получается с высоким выходом твердый полиэтилен, имеющий температуру текучести, определенную по термомеханической кривой, $130-135^\circ$. Обязательной компонентой исследованных катализитических систем, наряду с $TiCl_3$, для обеспечения высокого выхода твердого продукта являлся хлористый алюминий.

Известно, что безводный хлористый алюминий применяется как активный алкилирующий или полимеризующий агент катионного типа [2]. Взаимодействие его с олефинами приводит чаще всего к образованию маслообразных и полутвердых продуктов. Было найдено, что чистый этилен не полимеризуется в присутствии действительно чистого хлористого алюминия. Процесс активируют следы хлористого водорода, влаги и т. п.

Для модификации хлористого алюминия с целью получения смазочных масел Фишер [3] добавлял четыреххлористый титан и небольшие количества порошкообразного алюминия, который должен был, по его мнению, связывать выделяющийся при реакции хлористый водород. Продукт реакции состоял из масла и твердого полиэтилена. Последний являлся, в данном случае, нежелательной примесью.

Однако за последнее время, в связи с открытием нового метода получения полиэтилена при низком давлении [4], увеличился интерес к этому дешевому и ценному полимерному материалу. В литературе описываются все новые и новые катализитические системы, дающие возможность получать полиэтилен с различными свойствами. Особое место занимают катализитические системы, по существу близкие к системе, открытой еще Фишером [3], в состав которых входят порошкообразный металл и галогениды металлов. Однако в подавляющем большинстве, за исключением работы [5], сведения о них носят патентный характер.

При изучении системы $TiCl_3 + (Al + HCl)$ мы столкнулись с любопытной особенностью, заключающейся в том, что в зависимости от времени обработки металлического алюминия хлористым водородом и времени выдержки реакционной смеси после обработки наблюдалось то алкилирующее, протекающее по катионному механизму, то полимеризующее, протекающее по анионному механизму, действие катализитической системы. В ряде случаев наблюдалось совместное протекание реакции полимеризации этилена и алкилирования мономером ароматического растворителя, в среде которого ведется процесс.

Изучая состав желто-бурового осадка, образующегося при обработке металлического алюминия хлористым водородом в бензоле при 50 и 80°, мы нашли зависимость между молярным соотношением Cl : Al в осадке и катализитической способностью системы, состоящей из этого осадка и $\alpha\text{-TiCl}_3$ (табл. 1).

Таблица 1

Полимеризация этилена на системе $\text{TiCl}_3 + (\text{Al} + \text{HCl})$

(60°, 16 час., TiCl_3 — 4,0 г, растворитель — 300,0 г)

Условия приготовления комплекса			Молярное соотношение в комплексе		Выход, г		Примечание		
время пропускания HCl, часы	температура, °C	среда	время выдержки, часы	Cl : Al	$\text{C}_6\text{H}_5 : \text{Al}$	полиэтилена	гексаэтильбензола		
3	50	Бензол	—	2,73	0,05	10	—	Полимеризация в бензине	
3	50	То же	—	2,82	0,06	13	—		—
3	50	» »	—	2,6	0,07	7	—		
3	50	» »	—	2,2	0,05	55	—		—
3	50	» »	—	2,43	0,04	5	—		
3	50	» »	18	2,57	0,8	135	—		—
3	50	» »	—	1,9	0,002	Масло	—		
3	50	» »	48	2,57	0,4	130	—		—
3	50	» »	24	2,83	—	70	—		
16	50	Хлорбензол	—	3,08	0,05	—	150		Полимеризация в бензоле
16	50	Бензол	—	2,54	0,32	15	—		
16	50	То же	—	2,8	2,4	30	30		
16	50	» »	—	3,4	0,07	—	37		
16	50	» »	—	3,6	0,05	—	85		
16	80	» »	—	2,8	2,4	30	—		
16	50	» »	—	2,85	0,04	42	30		

Из таблицы видно, что при молярном соотношении Cl : Al ниже 2,8 процесс преимущественно идет в сторону полимеризации и катализатор обладает анионной активностью. Катализатор обладает катионной активностью и система в основном становится алкилирующей при соотношении Cl : Al выше 3.

Как было отмечено ранее [1], кроме алюминия и хлора после обработки осадка воздухом аналитически обнаруживался фенол. Содержание фенола по отношению к алюминию колебалось в пределах 0,002—0,6 моль/моль. Обращает на себя внимание, что молярное соотношение Cl : C_6H_5 в катализаторе полимеризующего действия, обладающем анионной активностью, всегда было меньше трех.

Образование фенола происходит не за счет разложения катализитического комплекса, содержащего в своем составе фенильные группы, как указывалось Натта [6], а в результате окисления бензола в присутствии хлористого алюминия [7]. Изменение содержания фенола в катализитической системе не влияет на активность катализатора в реакции полимеризации этилена. В этом случае катализитическая активность не связана с наличием карбаниона $\text{C}_6\text{H}_5^\ominus$. Не оправдалось и наше предположение, что катализитическая активность связана с наличием гидрид-иона в соединении $\text{AlCl}_n\text{H}_{3-n}$ (где $n = 1$ или 2), который может образовываться при взаимодействии HCl с металлом. Хроматографический анализ газа, образующегося после обработки раствора катализатора в эфире спиртом, не показал содержания водорода. Полученные результаты позволили предположить, что аналогичной катализитической активностью должна обладать система, состоящая из $\alpha\text{-TiCl}_3$ и металлического алюминия, обработанного газообразным хлором. При обработке хлором, так же как и при

обработке HCl, металлический алюминий не превращается полностью в AlCl_3 .

Результаты опытов по полимеризации этилена при использовании катализитической системы $\text{TiCl}_3 + (\text{Al} + \text{Cl}_2)$ представлены в табл. 2. Видно, что в ходе процесса превращения этилена наблюдались те же закономерности, что и в случае использования $\text{TiCl}_3 + (\text{Al} + \text{HCl})$.

Таблица 2

Полимеризация этилена на системе $\text{TiCl}_3 + (\text{Al} + \text{Cl}_2)$
(60° , 16 час., TiCl_3 — 4 г, бензол — 300 г)

время про- пускания Cl_2 , часы	температура, $^\circ\text{C}$	Условия приготовления комплекса		Молярное соотноше- ние в комплексе		Выход продукта, г	
		среда	время выдержки, часы	$\text{Cl} : \text{Al}$	$\text{C}_2\text{H}_5 : \text{Al}$	поли- этилена	гексаэтил- бензола
3	50	Бензол	—	2,67	0,03	60	—
3	50	Хлорбензол	—	1,7	0,69	73	—
3	50	То же	24	2,61	0,05	85	—
16	50	»	—	2,71	0,05	86	—
16	50	»	—	2,99	0,19	—	47
16	80	»	—	2,98	0,1	—	43

Таким образом, по всей вероятности, катионная активность алкилирующего катализатора связана с образованием почти полностью хлорированного алюминия или же с образованием комплекса AlCl_3 с HCl и бензолом, а анионная активность — с дефектностью структуры гетерогенной поверхности катализатора, что хорошо согласуется с развиваемыми взглядами о роли поверхностных электронных дефектов в гетерогенной катализитической полимеризации [8]. Активные центры полимеризации непосредственно находятся на металлической компоненте бинарного катализатора с обязательным участием треххлористого титана. Это хорошо просматривается при изучении картины укладки полимерных образований, характеризующих рост макроцепей в процессе реакции.

В поляризационный микроскоп при 53-кратном увеличении хорошо виден пучок полимерных волокон, представляющих идеально сформированные фибрillлярные образования, прорастающие из гетерогенного катализатора перпендикулярно поверхности алюминиевого стержня (см. рисунок).



Рост полимера на гетерогенной катализитической поверхности

Возможно, что такие центры роста образуются на поверхности алюминия за счет дислокаций кристаллической решетки металлического алюминия, вскрытых обработкой хлористым водородом, с привлечением другой гетерогенной компоненты — треххлористого титана. Активация

π -связи мономера осуществляется на треххлористом титане посредством донорно-акцепторного и дативного взаимодействия, а анионный рост цепи протекает на алюминиевой компоненте.

В развитии существующих представлений на механизм гетерогенной катализитической полимеризации определенный интерес представляла попытка синтеза полиэтилена в присутствии металлов, обработанных HCl или Cl₂ без введения треххлористого титана и алкилалюминия.

При обработке металлического титана хлором в течение 16 час. при 80° в бензоле полимеризация этилена до твердых продуктов не имела места. Только при добавлении триэтилалюминия протекала обычная полимеризация со средней скоростью 1—2 г полиэтилена на грамм первоначально взятого металлического титана в час. Предельное число вязкости, определенное из раствора полимера в о-ксилоле при 120°, соответствовало 0,15.

Полученные результаты еще раз показали, что активная катализитическая система полимеризации этилена образуется только в присутствии бинарного катализатора, состоящего из титанового и алюминиевых компонент. В связи с этим обработка хлористым водородом или хлором была подвергнута смесь металлических титана и алюминия.

При совместном хлорировании 20,4 г титанового порошка и 11,5 г алюминиевых стружек в среде бензола при 50° в течение 10 час. был получен катализатор, приводящий к образованию твердого полимера этилена (т. пл. 130°, $[\eta] = 0,53$) со скоростью 6—11 г полимера в час.

В заключение отметим, что использование подобных систем открывает новые возможности в области подыскания активных катализитических систем без использования алкилалюминия и треххлористого титана.

Выводы

1. Изучена катализитическая полимеризация этилена в присутствии бинарных гетерогенных систем, содержащих в качестве одной из компонент металлический алюминий, обработанный хлористым водородом или хлором в среде бензола.

2. Алкилирующее, протекающее по катионному механизму, или полимеризующее, протекающее по анионному механизму, действие катализитической системы зависит от молярного соотношения Al : Cl в алюминиевой компоненте катализатора.

3. Полимеризация этилена протекает только при совместном присутствии титановой и алюминиевых компонент. Такую систему можно получить при совместном хлорировании металлических титана и алюминия в среде ароматических углеводородов.

4. Центры роста полимерных цепей находятся на поверхности алюминиевой компоненты с обязательным привлечением треххлористого титана.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском
государственном университете

Поступила в редакцию
28 II 1962

ЛИТЕРАТУРА

- Г. А. Рazuваев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Высокомолек. соед., 4, 1495, 1962.
- Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, Изд. ин. лит., М., 1949, стр. 796—800.
- M. Fischer, пат. ФРГ 874215, 1953; Chem. Abstrs., 51, 10124, 1957.
- K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, Angew. Chem., 67, 426, 541, 1955; K. Ziegler, H. Gellert, пат. ФРГ 889229; Chem. Abstrs., 49, 6651, 1955.

5. K. Fukui, T. Kagiya, O. O. Shimidzu, I. Yagi, S. Machi, *J. Polymer Sci.*, **37**, 341, 1959; K. Fukui, S. Ykasa, T. Kagiya, *ibid.*, **37**, 353, 1959.
6. G. Natta, G. Mazzanti, G. Pregaglia, *Gazz. chim. Ital.*, **89**, 2065, 1959.
7. H. Martin, F. Vohwinkel, *Chem. Ber.*, **94**, 2416, 1961.
8. B. K. Быховский, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., **2**, 529, 1960; К. С. Минскер, В. К. Быховский, там же, **2**, 535, 1960.

HETEROGENEOUS CATALYTIC POLYMERIZATION OF ETHYLENE IN THE PRESENCE OF METAL — METAL CHLORIDE SYSTEMS

G. A. Razuvaev, K. S. Minsker, G. T. Fedoseeva, E. P. Shtarkman

S u m m a r y

The catalytic polymerization of ethylene in the presence of heterogeneous systems consisting of α - $TiCl_3$ and metallic aluminum treated with hydrogen chloride or chlorine in benzene medium has been investigated. Whether the reaction is that of alkylation proceeding according to the cationic mechanism, or that of polymerization, according to the anionic mechanism, depends upon the composition of the aluminum component of the binary catalyst. The metallic component of the catalyst contains the active centers of polymerization, with the necessary participation of titanium trichloride. The growth of the bundle of ideally formed fibrillar structures takes place perpendicularly to the surface of the aluminum rod. Activation of the π -bond of the monomer occurs on $TiCl_3$ by means of donor-acceptor and dative interaction and the anionic growth of the chain proceeds on the aluminum component.