

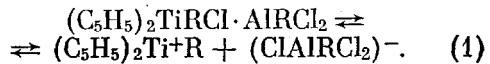
УДК 66.095.264

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГОМОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
 $(C_5H_5)_2TiCl_2 + Al(C_2H_5)_2Cl$ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА**

Ф. С. Дьячковский

В работах [1—3] было показано, что активность гомогенных катализитических систем типа $(C_5H_5)_2TiCl_2 + AlR_3$ при полимеризации олефинов сильно зависит от электропроводности среды. Скорость полимеризации этилена на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 + Al(CH_3)_2Cl$ пропорциональна электропроводности смеси гептан — бензол. Авторы этих работ предполагали, что

активными частицами в данных системах являются положительные ионы $(C_5H_5)_2Ti^+R$, которые образуются при диссоциации комплекса $(C_5H_5)_2 = TiRCl \cdot AlRCl_2(A)$:



Скорость полимеризации оказалась пропорциональна корню квадратному из концентрации комплекса A, что подтверждает наличие равновесия (1). В работе [4] автор считал, что активной частицей в аналогичных катализитических системах является анион.

В настоящей работе катализитическая система $(C_5H_5)_2TiCl_2 + Al(C_2H_5)_2Cl$ изучалась методом электродиализа, который применяется для разделения ионов разного знака [5].

В качестве растворителя был выбран дихлорэтан, в котором концентрация образующихся ионов и электропроводность значительно выше, чем в таких растворителях, как бензол и гептан. Использовали

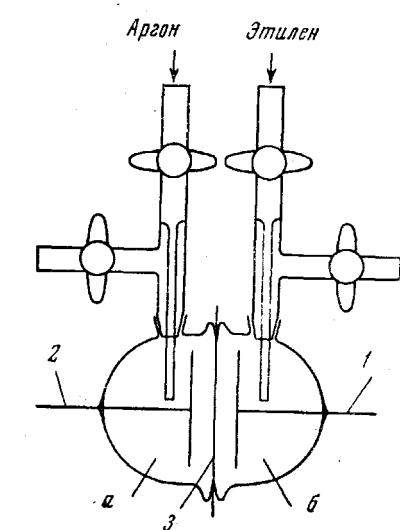


Схема диализатора:

1, 2 — платиновые электроды; а и б — камеры диализатора, разделенные мембраной 3

двуухкамерный диализатор с целлофановой мембраной, представленный на рисунке. В левую камеру а помещали катализитический раствор $(C_5H_5)_2TiCl_2 + Al(C_2H_5)_2Cl$ в дихлорэтане. В правой камере б находился раствор $Al(C_2H_5)_2Cl$ в дихлорэтане, через который пробулькивали этилен. При этом никакой полимеризации, естественно, не наблюдалось. Затем на электроды диализатора подавали напряжение от 1 до 1,5 кв. Через несколько минут после этого наблюдалось выпадение осадка твердого полиэтилена. Регистрируемый ток постепенно падал по ходу электродиализа примерно от 0,7 до 0,25 ма.

Результаты полимеризации этилена в камере б диализатора

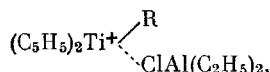
Концентрация катализатора в камере а, моль/л		Время электродиализа, мин.	Знак электрода камеры б	Выход полимера, мг
(C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl *			
0,017	0,033	40	+	Следы
0,009	0,027	40	+	0,2
0,006	0,027	40	-	48
0,020	0,033	30	-	60
0,019	0,023	30	+	0,4
0,019	0,023	11	-	47 **
0,019	0,023	7	-	71 **
0,019	0,023	9	-	63 **
0,019	0,023	10	-	69 **

* В таких же концентрациях Al(C₂H₅)₂Cl находился в камере б.

** Опыты проводили без смены катализитического раствора в камере а.

Результаты экспериментов приведены в таблице, откуда видно, что полимеризация этилена имела место лишь в том случае, когда электрод камеры б был заряжен отрицательно. Молекулярный вес полученного полиэтилена был равен 50 000 — 70 000. Полимеризацию этилена в камере б можно было проводить таким образом несколько раз, не меняя катализитической смеси в камере а. Холостые опыты, проведенные без наложения поля или в отсутствие какого-либо компонента, дали отрицательные результаты. В частности, полимеризации не наблюдалось, если в катодную камеру б к дихлорэтану не добавляли Al(C₂H₅)₂Cl.

Полученные результаты указывают, что в ходе реакции (C₅H₅)₂TiCl₂ + Al(C₂H₅)₂Cl образуются положительные ионы, содержащие атом титана, которые под действием поля переходят в катодную камеру. Необходимость наличия алюминийалкила в катодном пространстве приводит к выводу, что сами ионы (C₅H₅)₂Ti⁺R не являются достаточным для процесса полимеризации. Возможно, что катализически активными являются комплексные ионы



которые образуются при взаимодействии ионов (C₅H₅)₂Ti⁺R с алюминийалкилом. Однако не исключена возможность взаимодействия и других типов.

Выражаю глубокую благодарность А. Е. Шилову за детальное обсуждение работы.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18 III 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Зефирова, А. Е. Шилов, Докл. АН СССР, **136**, 599, 1961.
2. А. Е. Шилов, А. К. Зефирова, Б. Н. Бобков, Высокомолек. соед., **4**, 168, 1962.
3. Л. П. Степовик, А. К. Шилова, А. Е. Шилов, Докл. АН СССР, **148**, 121, 1963.
4. A. Malatesta, J. Polymer Sci., **51**, 254, 1961.
5. Электрокинетические свойства капиллярных систем, Изд. АН СССР, 1956, стр. 272.

ELECTRODIALYTIC INVESTIGATION OF THE HOMOGENEOUS CATALYTIC SYSTEM (C₅H₅)₂TiCl₂ + Al(C₂H₅)₂Cl

F. S. Dyachkovskii

The homogeneous catalytic system (C₅H₅)₂TiCl₂ + Al(C₂H₅)₂Cl has been investigated in dichloroethane solution by the method of electrodialysis. The results have shown that positive titanium ions necessary for the initiation of polymerization of ethylene are formed in the reaction between (C₅H₅)₂TiCl₂ and Al(C₂H₅)₂Cl.