

УДК 66.095.264+678.743

**О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ВИНИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА**

*Г. А. Разуваев, А. И. Граевский,  
К. С. Минскер, Ю. А. Санголов, Е. М. Малышева*

Несомненный интерес представляет использование каталитических систем Циглера — Натта для полимеризации полярных мономеров, в частности, винилхлорида. Однако из литературных данных известно, что бинарный комплекс триэтилалюминия с трихлоридом титана не полимеризовал хлористый винил [1]. Отсутствие полимеризации связано с взаимодействием последнего с алюминийтриалкилом, приводящим к образованию диэтилбутен-1-ил-1-алюминия и диэтилалюминийхлорида, т. е. к реакции дегидрохлорирования винилхлорида. Каталитические количества треххлористого титана значительно ускоряют эту реакцию.

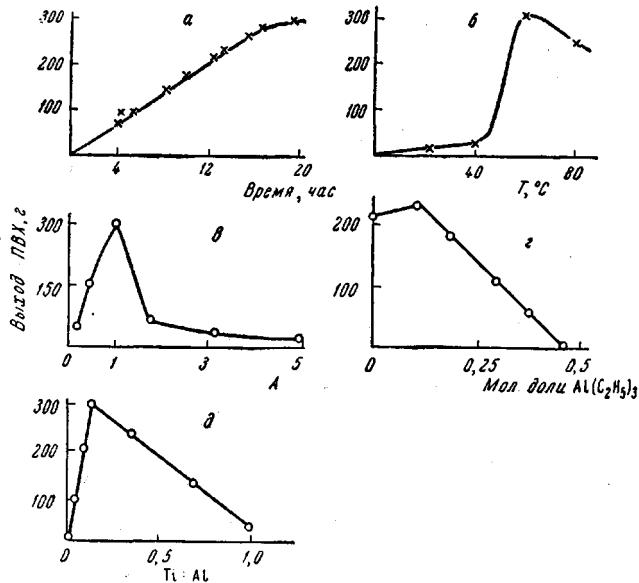
Следовательно, можно полагать, что одним из необходимых условий получения поливинилхлорида (ПВХ) на системах циглеровского типа должно являться отсутствие указанной выше реакции алюминийорганической компоненты и мономера. Это может быть достигнуто заменой  $(C_2H_5)_3Al$  на менее реакционноспособные его производные, например, с этокси- и бутенильной группами. Действительно, нами была показана возможность полимеризации винилхлорида (ВХ) на гетерогенных системах, содержащих хлорид титана в сочетании с диэтилбутен-1-ил-1-алюминием [2] или с различными алcoxиспроизводными алюминийорганических соединений [3].

Ниже приведены результаты дополнительного исследования полимеризации ВХ под действием циглеровских каталитических систем на основе  $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5 + TiCl_4$ , так как при изучении этой реакции было обнаружено, что замена  $TiCl_3$  тетрахлоридом титана позволяла существенно увеличить выход ПВХ [3].

Прежде всего следует указать, что исследуемая каталитическая система сохраняла постоянную каталитическую активность в течение длительного времени (рисунок, а). Линейная зависимость выхода как функции времени полимеризации может быть следствием типичного гетерогенно-катализитического процесса. Об этом также свидетельствует и зависимость активности катализатора от температуры реакции (рисунок, б), которая характерна для циглеровской полимеризации этилена. Из рисунка б следует, что до  $40-50^\circ$  полимеризация протекала вяло. В интервале  $50-70^\circ$  реакция идет с высокими выходами (практически количественный выход полимера наблюдался при  $60^\circ$ ). Однако выше  $70^\circ$  выходы полимерного продукта резко падают.

Аналогичный характер кривых наблюдается и в случае применения различных модифицирующих добавок нуклеофильного и электрофильного типов.

Добавление в зону реакции некоторого количества триэтиламина приводит к активированию катализатора, что подтверждается наличием максимума на кривой зависимости выхода полимерного продукта от количества добавляемого амина (рисунок, в). Если вместо аминов в качестве добавки к катализатору употреблять другой донорный агент — сложный эфир высокомолекулярной кислоты, то в сочетании с четыреххлористым титаном образуется растворимый в углеводородах катализитический комплекс, весьма активный в полимеризации ВХ. При слиянии ингредиентов катализа-



Зависимость выхода ПВХ: а — от продолжительности ведения процесса; б — от температуры полимеризации; в — от соотношения  $(C_2H_5)_3N / \beta\text{-TiCl}_3(A)$ ; г — от соотношения  $(C_2H_5)_3Al / (C_2H_5)_2AlOC_2H_5$ ; д — от соотношения  $\beta\text{-TiCl}_3 : Al$ .

а:  $[(C_2H_5)_3AlOC_2H_5] = 13,2 \text{ г/л}$ ;  $[TiCl_4] = 1,72 \text{ г/л}$ ; бензин 680 г;  $C_2H_5Cl$  300 г; 60°; б:  $[(C_2H_5)_3AlOC_2H_5] = 13,2 \text{ г/л}$ ;  $[TiCl_4] = 1,72 \text{ г/л}$ ; бензин 680 г;  $C_2H_5Cl$  300 г; 15 час.; в:  $[(C_2H_5)_3N] : Al - OC_2H_5] = 14,5 \text{ г/л}$ ;  $[TiCl_4] = 1,72 \text{ г/л}$ ; бензин 680 г;  $C_2H_5Cl$  300 г; 60°; 15 час.; г:  $[(C_2H_5)_3AlOC_2H_5] = 13,2 \text{ г/л}$ ;  $[TiCl_4] = 0,06 \text{ моль}$ ; бензин 680 г;  $C_2H_5Cl$  300 г; 60°; 15 час.; д:  $[(C_2H_5)_2AlOC_2H_5] = 13,2 \text{ г/л}$ ; бензин 680 г;  $C_2H_5Cl$  300 г; 60°; 15 час.

тора происходит постепенное восстановление  $Ti^{4+}$  до трехвалентного состояния. При этом осадок не выпадает даже при нагревании до 100° и продолжительной экспозиции. Восстановление титановой компоненты протекало на 50—60%, так что катализическая система содержала четыре компонента:  $TiCl_3$ ,  $TiCl_4$ , алюминийалкил и донор электронов. Необходимым условием стабильности раствора являлось выполнение соотношений — эфир: алюминийорганическое соединение  $\geq 1$  и  $Ti^{4+} : Ti^{3+} \geq 0,5$ .

Одновременно следует соблюдать определенный порядок приготовления катализатора: вначале к алюминийалкилу приливают эфир, а затем к полученному раствору добавляют четыреххлористый титан. Если производить операцию в другой последовательности, например, сначала слить вместе алюминийорганическое соединение и тетрахлорид титана и затем дозировать эфир в уже сформировавшийся гетерогенный комплекс циглеровского типа, то растворимый катализатор не образуется. Выпавший осадок удается растворить лишь при 10—20-кратном избытке  $TiCl_4$ .

Важно указать, что если реакционный раствор не содержит трихлорида титана (как в случае приготовления растворимого катализатора при охлаждении и использовании в качестве донорного агента эфиров стеариновой

кислоты), то полимеризационный процесс не имеет места. Это обстоятельство подчеркивает важную роль  $Ti^{3+}$  в активации мономера и возбуждении полимеризации ВХ.

Таким образом, только в присутствии всех четырех компонентов (эфир,  $TiCl_3$ ,  $TiCl_4$  и  $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$ ) образуется активный растворимый катализатор, очевидно, представляющий собой комплекс сложного состава, но, безусловно, имеющий природу типичных циглеровских систем \*.

Сложный характер зависимости «количество добавки — выход ПВХ» наблюдался нами и при использовании электрофильных добавок. Было обнаружено, что добавление к катализитической системе триэтилалюминия, так же как диэтилалюминийбромида, приводило к некоторому увеличению активности катализатора, причем рост активности продолжался (для выбранных условий эксперимента) до соотношения триэтилалюминий : диэтилалюминийэтоксид  $\approx 0,1$  или, что одно и то же, до соотношения  $(C_2H_5)_3Al : \beta-Ti^{3+} \approx 1$ . Дальнейшее добавление триэтилалюминия дезактивировало полимеризационный процесс, и при соотношении триэтилалюминий : диэтилалюминийэтоксид больше единицы процесс полимеризации практически прекращался (рисунок, г). Аналогичным образом действовал и диэтилалюминийхлорид.

При полимеризации ВХ под действием  $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5 - TiCl_4$  было обнаружено еще одно весьма интересное явление. Уменьшение относительного количества титана к алюминию увеличивало выход ПВХ. Однако это увеличение продолжалось лишь до предела, ограниченного соотношением  $\beta-Ti^{3+} : Al = 0,1$ . Эта точка на кривой (рисунок, г) соответствовала максимальному выходу полимера, причем процесс полимеризации в этих условиях протекал с постоянной во времени скоростью при концентрации  $TiCl_4$  1,72 г/л. Дальнейшее увеличение количества четыреххлористого титана в системе приводило к резкому понижению активности катализатора вплоть до полного прекращения полимеризации в отсутствие титановой компоненты. Варьируя условия полимеризации, удавалось получить ПВХ с весьма высокими выходами (25—35 г/г  $TiCl_3$ ) и различными молекулярными весами (пределальное число вязкости при 20° в циклогексаноне в пределах 0,05—0,35).

Получаемые полимерные образцы (порошки серого цвета, иногда окрашенные) содержали, по данным анализа, до 55% хлора и обладали температурой разложения до 170° (по конго красному).

Электронографическое исследование полимера, прогретого при 135°, указывало на аморфную структуру ПВХ, что наблюдалось ранее для случая использования в качестве гомогенной компоненты комплексного катализатора алcoxипроизводных алюминийорганических соединений [3].

## Выводы

Найдено, что гетерогенная катализитическая система на основе диэтилалюминийэтоксида и четыреххлористого титана обладает весьма высокой активностью при полимеризации винилхлорида.

Научно-исследовательский институт  
хлорорганических продуктов и акрилатов

Поступила в редакцию  
12 IX 1964

## ЛИТЕРАТУРА

- Бельг. пат. 546600, 1956; Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры. Изд. ин. лит., 1962, стр. 237.
- Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Ю. А. Санголов, Докл. АН СССР, 154, 1398, 1964.
- Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, К. С. Минскер, З. С. Смолян, Г. Т. Федосеева, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., 5, 1030, 1963.

\* Полимеризация этилена в этом случае не наблюдалась.

SOME RELATIONS IN THE POLYMERIZATION OF VINYL CHLORIDE  
IN THE PRESENCE OF ZIEGLER CATALYSTS

*G. A. Razuvaev, A. I. Graevskii, K. S. Minsker,  
Yu. A. Sangalov, K. M. Malysheva*

S u m m a r y

The polymerization of vinyl chloride in the presence of a heterogeneous catalytic system consisting of diethylaluminummethoxide and titanium tetrachloride has been investigated. The polyvinylchloride yield depended on the polymerization temperature, component ratios of the catalytic system and on the addition of electrophilic and nucleophilic compounds. The resultant polyvinylchloride was of amorphous structure.