

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

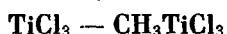
СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 5

УДК 66.095.264

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ КОМБИНИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА



*Л. М. Лановская, Н. А. Правикова, А. Р. Гантмахер,
С. С. Медведев*

Изучение влияния строения компонентов комбинированного катализатора на закономерности полимеризации имеет существенное значение для выявления механизма реакций роста цепи и направленного регулирования этих процессов. Большинство исследований полимеризации различных мономеров под действием соединений переходных металлов проведено в присутствии металлоорганических соединений бериллия, цинка и особенно алюминия. Особенности процессов в присутствии металлоорганических соединений четырехвалентного титана изучены в значительно меньшей степени. Металлоорганические соединения Ti^{IV} являются промежуточными продуктами, образующимися при взаимодействии компонент катализатора на основе TiCl_4 . В связи с этим изучение закономерностей полимеризации в присутствии RTiCl_3 должно способствовать выяснению механизма действия катализитических систем на основе TiCl_4 .

В настоящей работе изучена кинетика полимеризации этилена, молекулярные веса и молекулярновесовое распределение (МВР) полимеров в присутствии катализаторов на основе α - и β -форм TiCl_3 в сочетании с CH_3TiCl_3 . Для сопоставления в ряде опытов в качестве металла-кильной компоненты применяли также алюминийорганические соединения.

Методика исследования и результаты

Методика исследования кинетики полимеризации, а также способы очистки этилена и растворителей описаны ранее [1, 2]. Все операции по синтезу, обработке и дозировке исходных веществ, а также изучение кинетики полимеризации проводили в вакууме.

$\beta\text{-TiCl}_3$ был получен двумя методами: взаимодействием четыреххлористого титана с диэтилалюминийхлоридом и реакцией четыреххлористого титана с триизобутилалюминием (образец $\beta'\text{-TiCl}_3$). В обоих случаях мольное отношение $\text{Al} : \text{Ti}$ составляло $\sim 0,5$. $\beta\text{-TiCl}_3$ в условиях вакуума многократно промывали октаном до отсутствия в последнем соединения алюминия, высушивали в вакууме и дозировали в ампулы с тонкостенным дном.

Четыреххлористый титан (99%-ный, марки «чистый»), применяющийся для синтеза $\beta\text{-TiCl}_3$, обрабатывали медными стружками и несколько раз перегоняли с отбором средней фракции.

Часть $\beta\text{-TiCl}_3$, полученного с использованием $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ (образец I), прогревали в вакууме при $110-120^\circ$ в течение 2 (образец II) и 52 час. (образец III).

Согласно элементарному анализу образец I содержал углеводородные радикалы, доля которых понижалась после прогревания.

Поверхность исходных образцов TiCl_3 , определенная методом низкотемпературной адсорбции криптона, составляла (m^2/g): I — 0,65; II — 1,4; III — 5,0; $\beta'\text{-TiCl}_3$ — 9,4 и $\alpha\text{-TiCl}_3$ — 12.

Синтез метилтитантихлорида проводили в соответствии с методом Кэррика [3], модифицированным Ю. А. Швецовым в ИХФ АН ССР. Компоненты реакции — TiCl_4 (35%-ный раствор в гептане) и $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ — последовательно вводили в ампулу, охлаждаемую жидким азотом. Реагенты размешивали и перемешивали в течение 5 мин. при комнатной температуре, после чего температуру быстро понижали до -50° . Понижение температуры способствовало расслаиванию жидкой фазы и кристаллов CH_3TiCl_3 . CH_3TiCl_3 несколько раз перекристаллизовывали из его раствора в гептане. Остатки растворителя удаляли вакуумированием, после чего CH_3TiCl_3 обрабатывали прокаленным хлористым натрием для удаления следов одного из продуктов реакции — RAlCl_2 . Затем метилтитантихлорид переконденсировали в ампулу, из которой его дозировали по тонкостенным шарикам весовым методом. Характеристическую вязкость полиэтилена определяли с помощью высокотемпературного вискозиметра с висящим уровнем в α -хлорнафталине при 125° и в декалине при 135° . Молекулярный вес рассчитывали по зависимости $[\eta]_{\text{декалин}} = 4,60 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,73}$ [4] и $[\eta]_{\alpha\text{-хлорнафталин}}^{125^\circ} = 4,3 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,67}$ [5], применяемых для линейных и умеренно разветвленных полиэтиленов. Пересчет вязкости при определениях в α -хлорнафталине на вязкость в декалине осуществляли по формуле:

$$[\eta]_{\text{декалин}}^{135^\circ} = 1,29 [\eta]_{\alpha\text{-хлорнафталин}}^{125^\circ}$$

Фракционирование проводили на модифицированной колонке типа Эллиота [7]. Полимер вымывали из колонки смесями декалина и бутилцеллозольва разного состава при 130° . Фракционирование и измерения вязкости проводили в токе азота. В растворители добавляли антиоксидант в количестве $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ г/мл.

Исследование кинетики полимеризации этилена под действием системы $\text{CH}_3\text{TiCl}_3 - \beta\text{-TiCl}_3$ проводили преимущественно при 25° и давлении этилена 100 мм рт. ст.

Первоначально в реактор вводили CH_3TiCl_3 , а затем $\beta\text{-TiCl}_3$. Во всех опытах мономер подавали через 5 мин. после смешения компонентов катализатора.

Большая часть опытов была проведена с образцом $\beta\text{-TiCl}_3$ (II). Мольное отношение $\text{CH}_3\text{TiCl}_3 : \text{TiCl}_3$ варьировали от 1 до 21.

В выбранных условиях полимеризация в присутствии одного метилтитантихлорида (концентрация 58,8 ммоль/л) не имела места. Реакция начиналась только после введения $\beta\text{-TiCl}_3$ (образец II), причем ей предшествовал период отсутствия полимеризации длительностью ~ 1 час.

Результаты опытов и кинетические кривые полимеризации этилена на системе $\beta\text{-TiCl}_3$ (II) — CH_3TiCl_3 приведены в табл. 1 и на рис. 1. Для срав-

Таблица 1
Полимеризация этилена в присутствии каталитической системы
 $\beta\text{-TiCl}_3$ (II) — CH_3TiCl_3

Опыт	Катализатор		Мольное отношение CH_3TiCl_3 TiCl_3	Условия опыта		Период отсутствия полимериза- ции, мин.	Стационарная скорость полимери- зации, см^3 $\text{г TiCl}_3 \cdot \text{мин}$	$[\eta]$ в α -хлор- нафталине при 125° , дл/г
	количество $\beta\text{-TiCl}_3$, г/л	CH_3TiCl_3 , ммоль/л		T, $^\circ\text{C}$	$p_{\text{эт}}$, мм рт. ст			
1	0,535	4,3	1,2	25—40	100—400		Полимеризация нет	
2	0,643	9,0	2	25	100—400		To же	
				40	400	—	55,8	
				25	400	—	18,2	1,86
				40	100	—	20,2	—
3 *	0,542	7,7	2	25	100	90	30,0	—
4	0,663	22,5	5,2	25	100	100	71,0	0,76
5	0,639	44,0	11	25	100	60	355	0,89
6 **	0,425	58,8	21	25	100	75	294	0,92
7 ***	0,580	9,2	2,4	25	100	—	27 500	0,77

* Катализитическая система на основе $\beta\text{-TiCl}_3$ (III). ** В данном опыте вначале вводили в систему CH_3TiCl_3 и этилен, а затем (через ~ 4 часа) — $\beta\text{-TiCl}_3$ (II). *** Катализитическая система на основе $\beta\text{-TiCl}_3$. Указана начальная скорость полимеризации.

нения на рис. 1 приведена кривая 1, характеризующая ход полимеризации под действием системы $\beta\text{-TiCl}_3$ (II) — $(C_2H_5)_2AlCl$ при мольном отношении $Al : Ti = 1,2$. Характеристическая вязкость полиэтилена, полученного на этой системе, составляла 13,6 дж/г.

Как следует из таблицы 1 и рис. 1, скорость полимеризации этилена в значительной степени зависит от концентрации метилтитантрихлорида. Так, при концентрациях CH_3TiCl_3 4,3 и 9 ммоль/л (опыты 1 и 2 табл. 1) по-

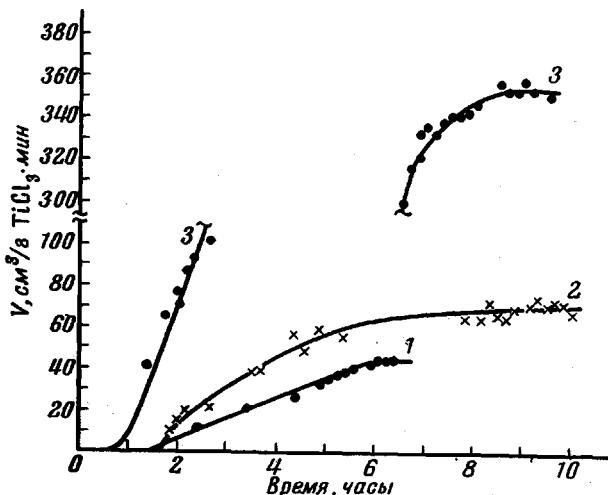


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации этилена с комбинированным катализатором $\beta\text{-TiCl}_3$ (II) — MeR_n . Температура 25°; $p_{\text{эт}} = 100$ мм рт. ст.

MeR_n , $MeR_n : TiCl_3$, $[TiCl_3]_0$, $\text{г}/\text{л}$ (соответственно): 1 — $(C_2H_5)_2AlCl$; 1,2 : 1; 0,71; 2 — CH_3TiCl_3 ; 5,2 : 1; 0,66; 3 — CH_3TiCl_3 ; 11 : 1; 0,64

лимеризацию не наблюдали; при повышении температуры (опыт 2, $p_{\text{эт}} = 400$ мм рт. ст.) образуется полиэтилен.

Возрастание концентрации метилтитантрихлорида в ~2 раза (от 22,5 до 44 ммоль/л, опыты 4 и 5 табл. 1; кривые 2 и 3, рис. 1) приводило к увеличению стационарной скорости полимеризации этилена в ~5 раз. Дальнейшее повышение концентрации CH_3TiCl_3 не увеличивало скорость полимеризации.

Во всех опытах с $\beta\text{-TiCl}_3$ (образцы II и III) наблюдали период отсутствия полимеризации (60—100 мин). Кроме того, при проведении процесса с CH_3TiCl_3 или $Al(C_2H_5)_2Cl$ (табл. 1, рис. 1) наблюдали нестационарный период длительностью от 5,5 до 7 час., в течение которого скорость возрасала во времени. Прогревание β -формы в течение 52 час. (образец III) активировало ее (опыт 3, табл. 1). На этом образце полимеризацию наблюдали при концентрации CH_3TiCl_3 7,7 ммоль/л, тогда как в тех же условиях на образце II полимеризация не имела места (опыт 2, табл. 1).

При применении $\beta'\text{-TiCl}_3$ полимеризация этилена в аналогичных условиях характеризуется совершенно другой формой кинетических кривых (рис. 2, кривая 1). Полимеризация начиналась немедленно после введения мономера в систему. В ходе процесса скорость непрерывно понижалась. Начальная скорость полимеризации в присутствии $\beta'\text{-TiCl}_3$ в ~80 раз превышает стационарную скорость на системе с $\beta\text{-TiCl}_3$ (II), несмотря на более низкую концентрацию CH_3TiCl_3 (9,2 и 44 ммоль/л, соответственно). Для сравнения на рис. 3 приведены кинетические кривые, полученные нами при полимеризации этилена с $Al(iso-C_4H_9)_3$ в присутствии $\beta\text{-TiCl}_3$ (I), $\beta\text{-TiCl}_3$ (II) и $\beta'\text{-TiCl}_3$.

Кривая 2 на рис. 2 характеризует скорость полимеризации этилена на системе $\text{CH}_3\text{TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Реакция начиналась сразу же после введения в систему мономеров. Очень высокая начальная скорость к концу четвертого часа понижалась до 0,1 своей первоначальной величины; $[\eta]$ полученного полиэтилена составляла 12,3 дл/г.

На основании данных фракционирования и определения молекулярных весов фракций полиэтилена, полу-

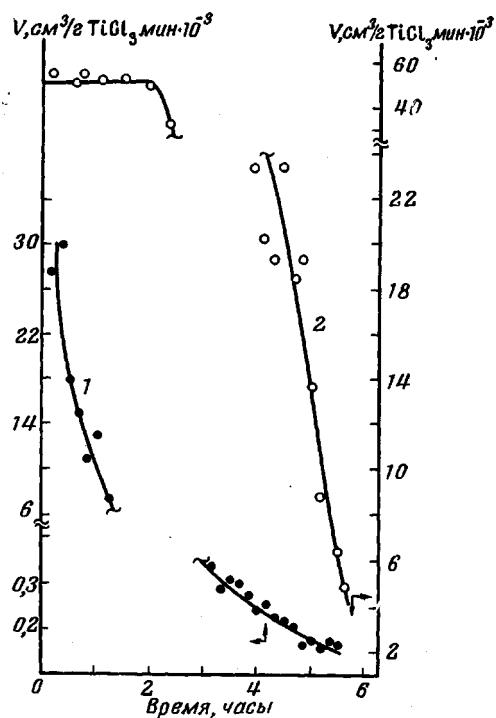


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации этилена в присутствии систем $\beta'\text{-TiCl}_3 - \text{CH}_3\text{TiCl}_3$ (1) и $\text{CH}_3\text{TiCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ (2). Температура 25°; $p_{\text{эт}} = 100$ мм рт. ст.

Мольное отношение: $\text{CH}_3\text{TiCl}_3 : \beta'\text{-TiCl}_3 = 2,4 : 1$; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} : \text{CH}_3\text{TiCl}_3 = 1,4 : 1$; $[\text{CH}_3\text{TiCl}_3]_{\text{ммоль/л}}: 9,2$ (1) и 42 (2)

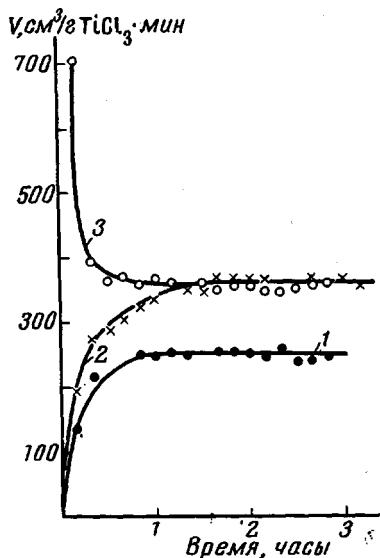


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации этилена в присутствии систем $\beta\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2$. Температура 25°; $p_{\text{эт}} = 100$ мм рт. ст.

1 — $\beta\text{-TiCl}_3$ (I); 2 — $\beta'\text{-TiCl}_3$ (II); 3 — $\beta\text{-TiCl}_3$. Отношение $\text{Al} : \text{Ti} = 2 : 1$ (1, 2) и 1 : 1 (3); $[\text{TiCl}_3]_{\text{ммоль/л}}: 0,60$ (1, 3) и 0,58 (2)

ченного в присутствии каталитических систем $\beta\text{-TiCl}_3 - \text{CH}_3\text{TiCl}_3$ (опыты 4 и 7 табл. 1), были построены интегральные и дифференциальные кривые МВР. При использовании способа Шульца [8] были вычислены \bar{M}_w и \bar{M}_n . Отсутствие деградации и потеря при фракционировании проверяли путем сопоставления значений $[\eta]$ исходного полимера с значением суммы произведений $[\eta]_i w_i$ ($[\eta]_i$ — характеристическая вязкость и

Таблица 2

Исследование полидисперсности полиэтилена

Опыт, № *	Экспериментальные данные		Расчетные данные			
	$[\eta]$ в декалине, дл/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\Sigma [\eta]_i w_i$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n
4	0,99	25,5	0,99	22,0	9,4	2,34
7	1,00	37,0	1,11	34,0	18,6	1,83

* Условия опытов 4 и 7 см. табл. 1.

весовая доля i -й фракции). Соответствующие результаты приведены в табл. 2. На рис. 4 изображены кривые МВР полиэтилена (опыты 4 и 7). Отношение \bar{M}_w / \bar{M}_n , характеризующее полидисперсность полимера, в обоих случаях близко к 2; форма кривых распределения не аналогична.

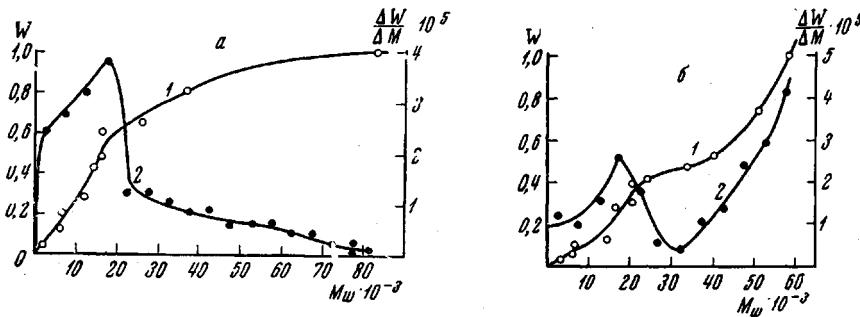


Рис. 4. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые МВР полиэтилена, полученного на системах β' - TiCl_3 — CH_3TiCl_3 (а) и β - TiCl_3 (II) — CH_3TiCl_3 (б)

В случае полиэтилена, полученного с β' - TiCl_3 (рис. 4, а) кривая МВР имеет один максимум в области $\bar{M}_w \approx 20 \cdot 10^3$ и форма кривой МВР в общем характерна для равновесного распределения. Полиэтилен, полученный с β - TiCl_3 (II) (рис. 4, б), имеет кривую МВР с бимодальным распределением. Как видно из данных, приведенных в табл. 3, свойства катализитической системы на основе α - TiCl_3 резко меняются, когда в металлоорганической компоненте катализатора соединения алюминия заменяются на метилтитан-трихлорид. Активность катализатора уменьшалась, молекулярный вес резко попадался при замене AlR_3 на CH_3TiCl_3 .

Обсуждение результатов

Из литературных [3, 9, 10] и наших данных следует, что сам CH_3TiCl_3 не является катализатором полимеризации этилена. Полимеризация олефинов в присутствии CH_3TiCl_3 происходит только при частичном разложении этого соединения с образованием TiCl_3 [3, 9, 11], т. е. CH_3TiCl_3 в комбинированном катализаторе выполняет роль металлалкильной компоненты.

В работе Кэррика с сотр. [3] также было показано, что в катализитической системе на основе TiCl_4 или VCl_4 , CH_3TiCl_3 выполняет функцию металлалкила.

Из результатов, полученных нами, следует, что активность комбинированного катализатора TiCl_3 — CH_3TiCl_3 существенно зависит от способа получения TiCl_3 и меняется во времени. Наименее активные катализитические системы были получены при применении образцов α - TiCl_3 , β - TiCl_3 (I) или β - TiCl_3 (II). Катализаторы на основе β - TiCl_3 (I) и β - TiCl_3 (II) (рис. 1

Таблица 3

Полимеризация этилена с комбинированным катализатором на основе α - TiCl_3 при 40° и $p_{\text{эт}} = 200$ мм рт. ст.

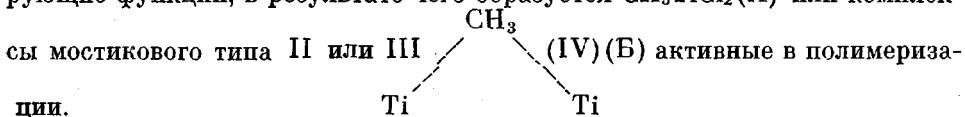
Опыт, №	Катализатор			Мольное отношение $\text{MeR}_n/\text{TiCl}_3$	Скорость полимеризации, $\text{см}^3/\text{г TiCl}_3 \cdot \text{мин}$	[n] в декалине, dl/g
	количество α - TiCl_3 , г/л	MeR_n	Мольное отношение $\text{MeR}_n/\text{TiCl}_3$			
8	1,04	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	14,4	2,1	220	24,0
9	0,74	CH_3TiCl_3 *	14,7	3,3	30	2,3

* Полимеризации предшествовал длительный (свыше 6 час.) период отсутствия процесса.

и 3) проявляют также низкую активность по сравнению с β' - $TiCl_3$ и в присутствии металлоорганических соединений алюминия.

Тот факт, что активность катализитической системы с β - $TiCl_3$ (II) растет во времени и увеличивается при использовании более длительно прогретой формы — β - $TiCl_3$ (III), в которой в результате прогревания понижается содержание алкильных групп, можно объяснить следующим образом. Возможно, β - $TiCl_3$ (I), синтезированный взаимодействием $TiCl_4$ с относительно мягким восстановителем $Al(C_2H_5)_2Cl$, содержит на поверхности неактивные соединения $C_2H_5TiCl_3$, стабилизованные соседними группами $TiCl_3$. Прогревание и взаимодействие с метилититантихлоридом и особенно с металлоорганическими соединениями алюминия — более сильными восстановителями — активируют β -форму.

Отсутствие полимеризации на системе $\beta\text{-TiCl}_3(\text{II}) - \text{CH}_3\text{TiCl}_3$ при соотношении $\text{CH}_3\text{TiCl}_3 / \beta\text{-TiCl}_3(\text{II})$ 1 : 1 и 2 : 1, вероятно, связано с тем, что при 25° основная часть CH_3TiCl_3 расходуется на восстановление титановой компоненты катализатора. При избытке CH_3TiCl_3 проявляются его алкилирующие функции, в результате чего образуется $\text{CH}_3\text{TiCl}_2(\text{A})$ или комплекс-

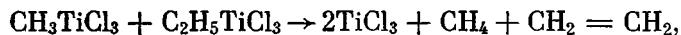
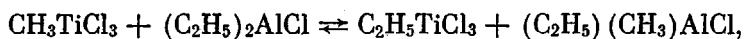


Алкилирование трихлорида титана в присутствии CH_3TiCl_3 отмечал Эджикомб [10], обнаруживший образование TiCl_4 в результате взаимодействия этих соединений.

Из исследованных нами образцов β - $TiCl_3$ наибольшую активность при полимеризации этилена проявлял β' - $TiCl_3$ — более глубоко восстановленный хлорид титана. С β' - $TiCl_3$, в противоположность II и III, активность катализической системы с CH_3TiCl_3 была выше, чем в случае алюминийорганических соединений (рис. 2 и 3). Полученные результаты согласуются с данными Родригоса с сотр. [12], которые отмечали обращение активностей CH_3TiCl_3 и AlR_3 с изменением валентного состояния титана. Согласно данным этой работы, в присутствии $TiCl_2$, в отличие от $TiCl_3$, активность катализической системы возрастает при замене алюминийорганического производного на титанорганическое. В соответствии с этими результатами, при замене в комбинированном катализаторе с CH_3TiCl_3 β -формы $TiCl_3$ на α - $TiCl_3$ нами наблюдалась весьма низкая активность катализической системы (немного ниже, чем в случае органических соединений алюминия), что, вероятно, связано с большой стабильностью α - $TiCl_3$ по сравнению с β -формой.

Из полученных данных следует, что комбинированный катализатор β' - $\text{TiCl}_3 - \text{CH}_3\text{TiCl}_3$ даже при 25° и $p_{\text{эт}} = 100$ мм рт. ст. представляет высокоактивную катализитическую систему, в присутствии которой образуется полиэтилен с довольно низким молекулярным весом (26 000) и отношением $M_w : M_n = 1,83$.

В системе $R_2AlCl - CH_3TiCl_3$ нами также наблюдалась очень высокая скорость полимеризации. Активность этой системы, так же как и катализатора $\beta'-TiCl_3 - CH_3TiCl_3$, резко понижалась во времени. Возможно, уменьшение активности обусловлено накоплением полимера, окклюдирующего катализатор. Согласно данным Бриса [11], взаимодействие между CH_3TiCl_3 и $(C_2H_5)_2AlCl$ протекает следующим образом:



т. е. эта система генерирует β - $TiCl_3$. Можно предположить, что в момент образования β - $TiCl_3$ обладает высокой дисперсностью, и, соответственно,

высоко развитой поверхностью, что обуславливает высокую активность этой катализитической системы. Интересно отметить, что полиэтилен, полученный на этой системе, имеет такой же молекулярный вес, как и полиэтилен, синтезированный под действием системы $\beta\text{-TiCl}_3$ (II) — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$. Можно предположить, что при взаимодействии $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ с CH_3TiCl_3 , при выбранном соотношении исходных компонентов, реализуется аналогичная катализитическая система.

Отметим, что исследованные нами катализитические системы $\beta'\text{-TiCl}_3$ — CH_3TiCl_3 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ (1 : 1), представляющие собой высокоактивные комбинированные катализаторы полимеризации этилена, в известной степени моделируют диглеровский катализатор TiCl_4 — R_2AlCl .

В настоящее время большинство исследователей, на основании анализа результатов гомо- и сополимеризации в присутствии комбинированных катализаторов, рассматривают эти системы как координационные, в которых определяющую роль играет связь переходный металл — углерод.

Вопрос о том, какой из двух указанных выше типов активных центров — алкилированное соединение титана *A* или мостиковый комплекс соединений титана с металлалкильной компонентой *B* — играет определяющую роль в процессах полимеризации на комплексных катализаторах, является дискуссионным и в настоящее время еще не решен.

Можно думать, что относительно низкая активность комбинированного катализатора с CH_3TiCl_3 в присутствии $\alpha\text{-TiCl}_3$ и очень высокая в случае $\beta'\text{-TiCl}_3$ связана с тем, что CH_3TiCl_3 способен алкилировать соединения титана или образовывать с ними мостиковые комплексы только при наличии восстановленных двухвалентных галогенидов титана. Большая активность CH_3TiCl_3 по сравнению с AlR_3 в присутствии соединений двухвалентного титана или, согласно нашим данным, $\beta'\text{-TiCl}_3$ может быть обусловлена либо тем, что в этих условиях CH_3TiCl_3 является более активным алкилирующим агентом (если активные центры — алкилированные соединения титана типа CH_3TiCl_2), либо меньшей прочностью мостикового комплекса

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{Ti}^{\text{II}} \text{---} \text{Ti}^{\text{IV}} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{Al} \end{array}$$

по сравнению с комплексом $\text{Ti}^{\text{II}}\text{---Al}$. Понижение прочности мостикового комплекса должно увеличивать скорости реакций роста и обрыва молекулярных цепей. Резкое понижение молекулярного веса полиэтилена, наблюдавшееся нами при замене AlR_3 на CH_3TiCl_3 в комбинированном катализаторе может быть обусловлено либо более активным протеканием реакции передачи цепи через металлалкил, либо меньшей прочностью мостикового комплекса (если активные центры мостикового типа) в случае применения металлоорганических соединений титана. Предварительные данные по относительно малому влиянию концентрации CH_3TiCl_3 на молекулярные веса полиэтилена говорят в пользу второго предположения и являются некоторым косвенным подтверждением гипотезы о мостиковой природе активных центров.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Н. И. Новиковой за выполнение фракционирования полимеров, а также Г. Б. Сахаровской и А. А. Фурману за предоставление AlR_3 и $\alpha\text{-TiCl}_3$.

1. Исследована кинетика полимеризации этилена в присутствии CH_3TiCl_3 в сочетании с α - и β -формами TiCl_3 . Показано, что катализитические свойства системы CH_3TiCl_3 — TiCl_3 зависят от способа получения TiCl_3 , его кристаллической модификации и меняются с изменением глубины процесса.

2. Найдено, что активность комбинированного катализатора на основе $\beta\text{-TiCl}_3$ резко возрастает при переходе от $\beta\text{-TiCl}_3$ (II), полученного при восстановлении TiCl_4 , диалкилхлоридом алюминия, к образцу $\beta'\text{-TiCl}_3$, синтезированному взаимодействием TiCl_4 с $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$.

3. Скорость полимеризации этилена в присутствии комбинированного катализатора на основе β' - $TiCl_3$ увеличивается при замене AlR_3 на CH_3TiCl_3 .

4. При переходе от β' - $TiCl_3$ к β - $TiCl_3$ (II) и α - $TiCl_3$ наблюдается обращение активностей комбинированного катализатора при аналогичном изменении природы металла кильной компоненты катализатора ($AlR_3 > > CH_3TiCl_3$).

5. Показано, что системы β' - $TiCl_3$ — CH_3TiCl_3 и CH_3TiCl_3 — $(C_2H_5)_2AlCl$ обладают очень высокой активностью в процессе полимеризации этилена.

6. При полимеризации этилена в присутствии β - или α - $TiCl_3$ замена алюминийорганической компоненты катализатора на CH_3TiCl_3 приводит к резкому понижению молекулярного веса.

7. Результаты, полученные при исследовании полимеризации этилена в присутствии кATALитической системы $TiCl_3$ — CH_3TiCl_3 , свидетельствуют в пользу предположения о комплексной, биметаллической структуре активных центров.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
20 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Лановская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 2, 1391, 1960.
2. Л. М. Лановская, Н. В. Макледова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 741, 1965.
3. G. L. Karapinka, J. J. Smith, W. L. Carrick, J. Polymer Sci., 50, 143, 1961.
4. P. M. Henry, J. Polymer Sci., 36, 3, 1959.
5. I. T. Atkins, L. T. Muus et al. J. Amer. Chem. Soc., 7, 5089, 1957.
6. G. Meyerhoff, Fortsehr. Hochpol. Forsch., 3, 59, 1961.
7. P. S. Francis, R. C. Cooke, J. H. Elliot, J. Polymer Sci, 31, 453, 1958.
8. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Определение молекулярных весов полимеров, изд-во «Химия», 1964.
9. C. Beeghally, N. Bestian, Angew. Chem., 71, 618, 1959.
10. F. H. C. Edgcombe, Canad. J. Chem., 41, 1265, 1963.
11. H. D. Vries, Rec. Trav. Chim., 80, 866, 1961.
12. L. A. M. Rodriguez, H. M. van Looy, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1971, 1966.

SOME FEATURES OF POLYMERIZATION IN PRESENCE OF COMBINED CATALYST $TiCl_3$ — CH_3TiCl_3

L. M. Lanovskaya, N. A. Pravikova, A. R. Gantmakher, S. S. Medvedev

Summary

Polymerization of ethylene in presence of catalytic system $TiCl_3$ — CH_3TiCl_3 has been studied. Without $TiCl_3$ CH_3TiCl_3 does not catalyse ethylene polymerization. Behavior of the catalytic system depends on $TiCl_3$ modification (α or β -form) and on the way of $TiCl_3$ preparation (β' -reduction of $TiCl_4$ with $Al(i-C_4H_9)_3$, β'' -reduction with $Al(C_2H_5)_2Cl$). More active catalyst is based on β' - $TiCl_3$. Activity of the system β'' - $TiCl_3$ — CH_3TiCl_3 is increased with time and with ratio CH_3TiCl_3/β - $TiCl_3$ (to the value 10). Polymerization rate in presence of β' - $TiCl_3$ increases at replacement of AlR_3 on CH_3TiCl_3 . When coming from β' - $TiCl_3$ to β'' - $TiCl_3$ and α - $TiCl_3$ catalyst activity at replacement of CH_3TiCl_3 on AlR is inverted. System CH_3TiCl_3 — $Al(C_2H_5)_2Cl$ is very active catalyst of ethylene polymerization. Replacement of organoaluminum component on CH_3TiCl_3 (in case of α - and β - $TiCl_3$) results in sharp decrease of polyethylene molecular weight. Idea of bimetallic complex nature of active centers has been proposed.