

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

## СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 7

УДК 541.64:546(822+621)

### ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $TiCl_4 - AlR_2Cl$

*Л. А. Ришина, Е. Н. Журавлева, Ю. В. Киссин,  
О. Н. Широгов, Н. М. Чирков*

На основании изучения продуктов реакции между  $TiCl_4$  и  $AlR_2Cl$  сделан вывод о том, что олигомеризация пропилена на исследованной системе при соотношении  $Al:Ti < 1$  не является следствием образования свободных радикалов. Показано, что образование катализатора в среде толуола происходит с участием растворителя. При олигомеризации в среде толуола последний выступает в роли агента передачи цепи. Этот акт сопровождается алкилированием толуола.

В работах [1–4] установлено, что в присутствии каталитической системы  $TiCl_4 - AlR_2Cl$  ( $R$  — этил или изобутил) при мольных отношениях  $Al:Ti < 1$  получаются олигомеры пропилена с  $M_n = 150 - 600$ , а при полимеризации этилена образуется высокомолекулярный пластик.

Некоторые авторы считают, что образование олигомеров пропилена происходит по катионному механизму [5]. Однако наличие в олигомерном полипропилене винилиденовых двойных связей, а также возможность синтеза на исследуемой системе низкомолекулярных истинных сополимеров этилена и пропилена свидетельствует о том, что эта реакция не является обычным катионным процессом.

С точки зрения Кеннеди, все катализаторы Циглера — Натта по механизму их действия можно разделить на три типа: координационно-катионные, координационно-анионные и координационно-радикальные [6]. Для выяснения механизма полимеризации большое значение имеет исследование продуктов взаимодействия исходных компонентов каталитической системы.

В настоящее время опубликовано много работ, посвященных этому вопросу, однако ни в одной из них нет данных о полном материальном балансе исходных и конечных продуктов реакции, что затрудняет понимание процесса формирования катализатора. Поэтому цель данного исследования — полный анализ материального баланса осадка, жидкой фазы и газообразных продуктов реакции между  $TiCl_4$  и  $AlR_2Cl$ . Мы попытались также количественно определить свободные радикалы, которые могут образовываться при взаимодействии исходных компонентов каталитической системы, для выяснения их ролей в процессе олигомеризации.

#### Экспериментальная часть

Реакцию между четыреххлористым титаном и диалкилалюминийхлоридом изучали в среде толуола. При наличии свободных радикалов в среде толуола образуется дibenзил (ДБ) [7]. Концентрацию ДБ в толуоле определяли на хроматографе «Цвет-2» с пламенно-ионизационным детектором. Объем жидкой фазы в реакционном сосуде составлял  $100 \text{ см}^3$ . Реакцию проводили при перемешивании в течение 2 час. при  $60^\circ$ . После этого жидким азотом в течение 3 час. вымораживали газообразные продукты, выделяющиеся при реакции, в предварительно откаченную колбу. Количество выделившихся газов определяли хроматографически по калибровочной кривой. Осадок отфильтровывали от жидкой фазы в атмосфере аргона, затем разлагали на фильтре разбавленной серной кислотой (1:1) и определяли содержание  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Al$ ,  $Cl$  и этильных групп.

Жидкую фазу гидролизовали пропиловым спиртом и исследовали аналогичным образом.

Количество общего титана ( $Ti^{4+}$  и  $Ti^{3+}$ ) в продуктах реакции определяли колориметрическим методом [8].

Трехвалентный титан находили прямым титрованием продуктов взаимодействия хлорным железом в атмосфере аргона с индикатором «метиленовым-синим» при  $80^\circ$ .

[9]. Параллельно для контроля найденного количества трехвалентного титана проводили обратное титрование [10].

Анализ хлора выполняли потенциометрическим методом и методом комплексообразования [10].

Количество алюминия находили колориметрически с помощью алюминона [11].

### Результаты и их обсуждение

Ниже представлены результаты опытов по определению свободных радикалов в толуольном растворе продуктов взаимодействия  $TiCl_4$  и  $Al(iso-C_4H_9)_2Cl$  при  $60^\circ$ .

Введено в реакцию, мол.:

$TiCl_4 \cdot 10^3$	2,20	2,14	2,22	2,10
$Al(iso-C_4H_9)_2Cl \cdot 10^3$	1,50	1,47	1,49	1,42
Выход радикалов, мол. %	6,60	8,10	10,60	5,60

Видно, что количество изобутильных радикалов, которые приводят к образованию дibenзила, не превышает 8–10% в расчете на исходный  $Al(iso-C_4H_9)_2Cl$ .

Аналогичные исследования были проведены на системе  $TiCl_4$ – $Al(C_2H_5)_2Cl$  с тем же отношением  $Al:Ti=0,7$ .

Таблица 1

Результаты анализа продуктов взаимодействия  $TiCl_4$  с  $Al(C_2H_5)_2Cl$  при  $60^\circ$  и  $Al:Ti=0,7$

Введено, мол. %				Получено, мол. %									
Ti	Al	Cl	C	из жидкой фазы					из осадка				
				Ti общий	Ti <sup>3+</sup>	Al	Cl	C	Ti общий	Ti <sup>3+</sup>	Al	Cl	C
100	100	100	100	88	—	73	76	9,3	11,2	11,2	27	11,3	90

Система  $TiCl_4$ – $Al(C_2H_5)_2Cl$  также активна для олигомеризации пропилена, а олигомеры, синтезированные с помощью этого катализатора, практически не отличаются от олигомеров, полученных в присутствии системы  $TiCl_4$ – $Al(iso-C_4H_9)_2Cl$  [4]. Тем не менее, после реакции  $TiCl_4$  с  $Al(C_2H_5)_2Cl$  в толуоле не было обнаружено даже следов ДБ.

Отсутствие свободных радикалов в продуктах взаимодействия компонентов системы  $TiCl_4$ – $Al(C_2H_5)_2Cl$  позволяет заключить, что свободно-радикальные процессы не вносят существенного вклада в процесс олигомеризации пропилена.

Для определения состава образующегося катализатора был проведен полный анализ продуктов взаимодействия каталитической системы  $TiCl_4$ – $Al(C_2H_5)_2Cl$ . Эта система более удобна для изучения, чем  $TiCl_4$ – $Al(iso-C_4H_9)_2Cl$ , так как в случае рекомбинации и диспропорционирования этильных радикалов образуются бутан, этан и этилен, которые могут быть легко обнаружены хроматографически.

Результаты анализа осадка, раствора и газообразных продуктов представлены в табл. 1. Относительная ошибка при сведении баланса составляет 0,8; 13 и 0,7% по Ti, Cl и C соответственно. Сравнительно большая относительная ошибка при определении хлора объясняется его частичной потерей при гидролизе жидкой фазы пропиловым спиртом. Результаты анализа осадка позволяют приблизенно описать его брутто-состав форму-

лой  $TiAl_2Cl_5$  (по данным анализа  $TiAl_{1,8}Cl_{4,8}$ ). Обращает на себя внимание отсутствие в составе осадка этильных групп.

Из экспериментальных данных, представленных в табл. 2, видно, что газообразные продукты состоят в основном из этана.

Количество углерода в выделившемся газе составляет 90 % от общего количества, содержащегося в исходной навеске  $Al(C_2H_5)_2Cl$ . Следовательно, реакция с тетрахлоридом титана приводит к практическому разложению диэтилалюминийхлорида. Известно, что в реакции между  $TiCl_4$  и  $Al(C_2H_5)_2Cl$  происходит восстановление  $Ti^{4+}$  до трехвалентного состояния и выделение этана и этилена [12].

Однако при анализе реакционной смеси было установлено, что  $Ti^{3+}$  содержится только в осадке и составляет всего 11,2 % от исходного  $TiCl_4$  (табл. 1), а основная масса газообразных продуктов представляет собой

Таблица 2  
Состав газообразных продуктов, образующихся при воздействии  $TiCl_4$  с  $Al(C_2H_5)_2Cl$

Продукты газовыделения, мол. %				Продукты гидролиза жидкой фазы, мол. %	
$C_2H_6$	$C_3H_8$	$C_4H_{10}$	$C_4H_8$	$C_2H_6$	$C_3H_8$
90,30	2,06	0,09	7,57	97,50	2,50

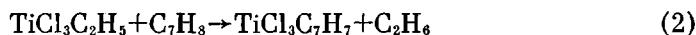
насыщенные углеводороды, которые, очевидно, образуются при взаимодействии компонентов катализатора с растворителем. Это предположение подтверждается результатами анализа жидкой фазы (по данным анализа в растворе содержится  $1,84 \cdot 10^{-3}$  г-атома  $Ti^{4+}$ ).

Если предположить, что весь титан находится в виде  $TiCl_4$ , то на  $1,12 \cdot 10^{-3}$  г-атома  $Al$  приходится всего  $0,28 \cdot 10^{-3}$  моля  $C_2H_5$  и  $1,44 \cdot 10^{-3}$  г-атома  $Cl$ , т. е. количество этильных групп и хлора, обнаруженных в жидкой фазе, недостаточно для заполнения валентности алюминия.

Схему взаимодействия компонентов катализатора в присутствии растворителя можно представить следующим образом:



Известно, что алкилпроизводные титана крайне нестабильны. Поэтому гомолитический разрыв связи  $Ti-C$  в среде растворителя может приводить к образованию значительно более устойчивых фенил- и бензилпроизводных титана



Подобные реакции могут протекать по свободно-радикальному механизму в клетке, либо путем обмена в комплексе «производное титана — толуол». Небольшое количество ДБ, свидетельствующее о реализации радикального пути этой реакции, было обнаружено в опытах с  $Al(iso-C_4H_9)_2Cl$ , поскольку изобутильные радикалы более стабильны, чем этильные, и могут выходить за пределы «клетки».

То обстоятельство, что 90 % всех этильных групп в процессе взаимодействия выделяются в виде этана, позволяет предположить наличие в системе обменных реакций между компонентами (подобно реакции (1)), в результате которых практически все связи  $Al-C_2H_5$  заменяются на  $Al-C_7H_7$ . В пользу этого предположения свидетельствуют данные об обратимости реакций алкилирования в таких системах [12].

Для проверки катализитической активности системы  $TiCl_4$ — $Al(iso-C_4H_9)_2Cl$ , сформированной в среде толуола, был выполнен ряд опытов. В одном из опытов мономер подавали в реактор после 5 час. выдержки катализатора в среде толуола при  $60^\circ$ . Такая продолжительность выдержки катализатора была сделана, исходя из того, что продукты взаимодействия  $TiCl_4$  и  $AlR_2Cl$ , как отмечалось ранее, исследовали через 5 час. после начала реакции. Константа скорости расхода пропилена, вычисленная по времени реакции 15 мин. и глубине превращения  $\alpha = 0,95$ , оказалась равной  $430 \cdot 10^{-3} \text{ л/г} \cdot TiCl_4 \cdot \text{мин}$ , т. е. в 200 раз большей, чем в среде пропилена [2].

Таблица 3

**Фракционный состав олигомера полипропилена в среде толуола при  $60^\circ$**   
( $TiCl_4 = 1,4 \text{ г}$ ;  $Al : Ti = 0,69$ ; начальный объем жидкой фазы  $0,37 \text{ л}$ )

Фракция, №	$M_n$	Содержание фракции, мол. %
1	92	27,0
2	131	35,8
3	163	34,5
4	382	2,7

относятся полосы валентных колебаний СС бензольного кольца в областях  $1580$ — $1610$  и  $1490$ — $1520 \text{ см}^{-1}$ , а также полосы внеплоскостных деформационных колебаний связей С—Н в замещенных кольцах (диапазон  $690$ — $900 \text{ см}^{-1}$ ). Анализ спектров в этой области дал возможность определить порядок расположения заместителей в бензольном кольце [14, 15].

ИК-спектр и молекулярный вес фракции 2 свидетельствуют о том, что она представляет собой смесь *o*-( $727 \text{ см}^{-1}$ ); *m*-( $757$  и  $783 \text{ см}^{-1}$ ), *n*-метилпропилбензолов ( $816 \text{ см}^{-1}$ ) и, возможно, тризамещенных бензолов ( $880$ — $890 \text{ см}^{-1}$ ).

Судя по тому, что в области симметричных деформационных колебаний метильных групп присутствуют две полосы сравнимой интенсивности при  $1385$  и  $1367 \text{ см}^{-1}$ , значительная часть пропильных групп имеет изостроение. Содержание изомеров различного типа может быть примерно оценено по интенсивности полос поглощения в области  $690$ — $900 \text{ см}^{-1}$ .

По мере увеличения молекулярного веса фракции доля *ортого*- и *мета*-изомеров снижается и значительно увеличивается количество *пара*-замещенных изомеров. Во фракции 4 *пара*-замещение доминирует.

Наличие в спектре фракции 4 интенсивных полос при  $1460$  и  $1380 \text{ см}^{-1}$ , типичных для олигомерного полипропилена, указывает на то, что и в среде толуола образуются олигомеры полипропилена. Однако в этом случае практически все цепи заканчиваются не двойной связью, а бензольным кольцом. В ходе реакции происходит многократная передача цепи с регенерацией активного центра. Так, в одном из опытов в среде толуола было получено  $1,1$  моля олигомера. Количество  $TiCl_4$  и  $Al(iso-C_4H_9)_2Cl$  были равны  $7,05 \cdot 10^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{-3}$  моля соответственно, т. е. на три порядка меньше. Можно полагать, что толуол в этом процессе выступает в роли агента передачи цепи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *О. Н. Пирогов, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков*, Высокомолек. соед., 5, 633, 1963.
2. *Л. А. Ришина, О. Н. Пирогов, Н. М. Чирков*, Высокомолек. соед., A11, 995, 1969.
3. *Л. А. Ришина, О. Н. Пирогов, Н. М. Чирков*, Высокомолек. соед., A11, 1383, 1969.
4. *О. Н. Пирогов*, Диссертация, 1967.
5. *P. Vilim, V. Langer, J. Kotas*, Chem. Průmysl, 19, 21, 1969.
6. *Д. Р. Кеннеди*, Успехи химии, 36, 77, 1967.
7. *К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньюон*, Кинетика радикальной полимеризации, Изд-во иностр. лит., 1961.
8. *И. М. Колтгоф, Е. Б. Сендел*, Количественный анализ, Госхимиздат, 1948.
9. *H. Martin, J. Stadefeder*, Liebigs Ann. Chem., B168, 18, 1958.
10. *Н. Колтгоф, Н. Фурман*, Потенциометрическое титрование, ОНТИ, 1935.
11. *З. С. Мухина, Е. Н. Никитина*, Ускоренные методы анализа титана и его сплавов, Оборонгиз, 1961.
12. *Н. И. Корнеев, А. Ф. Попов, Б. А. Кренцель*, Комплексные металлоорганические соединения, «Химия», 1969.
13. Сб. Новое в исследовании полимеров, под ред. З. А. Роговина, «Мир», 1968.
14. *Л. Беллами*, Инфракрасные спектры органических молекул, Изд-во иностр. лит., 1966.
15. *H. Z. McMurry, V. Thornton*, Analyt. Chem., 24, 318, 1952.