

7. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 604 с.
8. Singleton C., Isner J., Gezovich D. M., Tsou P. K. C., Geil P. H., Collins E. A. Polymer Engng Sci., 1974, v. 14, № 5, p. 371.
9. Bonart R. Kolloid Z. und Z. für Polymere, 1966, B, 213, № 1–2, S. 1.
10. Гинзбург Б. М., Туйчиев Ш., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 3, с. 609.

Днепропетровский химико-технологический
институт им. Ф. Э. Дзержинского

Поступила в редакцию
7.VI.1982

Научно-исследовательский институт
химии и технологий полимеров им. В. А. Каргина

УДК 541.64 : 547.313.1

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ ТИТАНА В НИЗШИХ СТЕПЕНИЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Сергеев С. А., Захаров В. А.

Известно, что двуххлористый титан инициирует полимеризацию этилена и пропилена в отсутствие металлоорганических сокатализаторов [1–4]. Существенным недостатком этого катализатора является сравнительно невысокая активность. Недавно было найдено, что катализаторы, обладающие высокой активностью в полимеризации олефинов в отсутствие алюминийорганического сокатализатора и содержащие в своем составе двуххлористый титан и двуххлористый магний, могут быть получены при восстановлении $TiCl_4$ несольватированными алкилмагнийгалогенидами [5]. Активность этих систем на один–два порядка превышает активность двуххлористого титана [2, 3]. В настоящей работе приведены результаты исследования состава и каталитических свойств систем, получаемых при восстановлении $TiCl_4$ несольватированными магнийорганическими соединениями и активных в полимеризации этилена без алюминийорганических сокатализаторов.

Несольватированный бутилмагнийхлорид получали взаимодействием порошка магния с хлористым бутилом в среде гексана по методике [6]. Это соединение практически нерастворимо в гексане и, согласно работе [7], является нестехиометрической смесью $MgCl_2 \cdot nMgBu_2$. Соотношение $MgCl_2 : MgBu_2$ зависит от условий синтеза и от соотношения $BuCl : Mg$. Растворы магнийалюминийалкильных комплексов получали взаимодействием суспензии $BuMgCl$ в гексане с триэтилалюминием по методике [8].

Для приготовления катализаторов раствор $TiCl_4$ в гексане вводили в суспензию или в раствор магнийорганического соединения при требуемой температуре. Полученный твердый продукт многократно промывали гексаном и сушили в вакууме.

Среднюю степень окисления титана определяли расчетом по балансу катионов (Ti , Mg , Al) и анионов (Cl , R , где R – углеводородная группа). Содержание титана определяли колориметрически, алюминий и магний – атомно-абсорбционной спектроскопией, хлор – потенциометрическим титрованием. Для определения органической части катализатор разлагали водой, а количество выделяющегося газа измеряли объемным методом. Состав газа определяли хроматографически.

Полимеризацию этилена проводили в автоклаве объемом 1 л в среде гексана при постоянном давлении этилена (3,5 атм), температуре 80° и концентрации катализатора 0,05–0,1 г/л. В ряде опытов полимеризацию осуществляли в присутствии $Al(C_2H_5)_3$ при концентрации 5 ммоль/л.

Как следует из результатов, представленных в табл. 1, катализаторы, полученные при мольном соотношении $Mg-R : TiCl_4 \leq 2$, обладают высокой активностью только в присутствии в качестве сокатализатора триэтилалюминия. При увеличении соотношения $Mg-R : TiCl_4 \geq 5$ катализаторы

приобретают высокую активность в полимеризации без алюминийорганического сокатализатора. Активность указанных систем зависит от содержания титана, которое определяется составом бутилмагнийхлорида и соотношением $Mg-R : TiCl_4$. Максимальная активность (19 кг ПЭ/г Ti·ч·атм C_2H_4) получена для образца с минимальным содержанием титана (табл. 1). Эта величина на два порядка превышает активность исследованного ранее двуххлористого титана.

Таблица 1
Активность катализаторов, полученных при восстановлении $TiCl_4$ несольватированными алкилмагнийгалогенидами (70°)

Восстановитель	$Mg-Bu$ $TiCl_4$	Содержание Ti, вес. %	Активность, кг ПЭ/г Ti·ч·атм C_2H_4	
			без сокатализатора	в присутствии $AlEt_3$
$MgCl_2 \cdot 0,6MgBu_2$	1	18,5	0	3,4
	2	11,0	Следы	4,6
	3	8,9	0,54	7,9
	5	6,2	5,8	17,0
	8	4,6	7,7	10,5
$MgCl_2 \cdot 0,2MgBu_2$	5	1,6	19,3	—

Таблица 2
Активность катализаторов, полученных при восстановлении $TiCl_4$ магнийалюминийалкильными комплексами и триэтилалюминием

Образец *, №	Восстановитель	$Mg-C+Al-C$ $TiCl_4$	Содержание Ti, вес. %	Активность, кг ПЭ/г Ti·ч·атм C_2H_4	
				без сокатализатора	в присутствии $AlEt_3$
1	$MgAl_{0,125}Bu_2Et_{0,375}$	1,0	20,3	0	5,0
2		2,0	18,8	2,2	6,4
3		4,0	11,4	3,4	—
4		8,0	8,7	4,3	—
5	$MgAl_{0,25}Bu_2Et_{0,75}$	2,0	18,8	4,0	—
6	$AlEt_3$	2,0	26,5	0	4,7
7	$AlEt_3$	7,5	28,3	0,6	1,0

* Образцы 1—4 приготовлены при 0° , 5 — при -20° , 6 и 7 — при 25° с последующим прогреванием при 70° .

Системы, активные в полимеризации этилена без алюминийорганического сокатализатора, получены также при использовании в качестве восстановителей магнийалюминийалкильных комплексов (табл. 2). Использование растворимых соединений облегчает условия восстановления $TiCl_4$. В этом случае в отличие от твердого бутилмагнийхлорида активность в полимеризации без алюминийорганического сокатализатора появляется при более низком мольном отношении $Mg-R : TiCl_4 = 2$. В табл. 2 для сравнения приведены данные об активности катализаторов, полученных при восстановлении $TiCl_4$ триэтилалюминием. В жестких условиях восстановления ($Al-R : TiCl_4 = 7,5$) также получен твердый катализатор, активный без алюминийорганического сокатализатора, хотя активность этой системы заметно ниже активности титанмагниевых катализаторов.

При полимеризации этилена в отсутствие алюминийорганического сокатализатора образуется линейный высокомолекулярный ПЭ ($M = (2-4) \cdot 10^6$), содержащий на 1000 атомов углерода менее одной метильной группы и $<0,05$ винильной.

По данным химического анализа, средняя степень окисления титана в образцах, активных без алюминийорганического сокатализатора, прибли-

жается к двум. При низких мольных отношениях Mg—R : TiCl₄, когда получаемые катализаторы активны только в присутствии алюминийорганического сокатализатора, средняя степень окисления ионов титана равна трем. Исследованные нами системы относятся, возможно, к тому же типу, что и изученный ранее двуххлористый титан. Увеличение активности титанмагниевых катализаторов по сравнению с двуххлористым титаном связано с резким увеличением числа активных центров [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Matlack A. S., Breslow D. S. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 8, p. 2853.
2. Weber F. X., Benning C. I., Wszolek W. R., Ashby G. E. J. Polymer Sci. A-1, 1968, v. 6, № 4, p. 743.
3. Букатов Г. Д., Захаров В. А., Ермаков Ю. И. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 2, с. 505.
4. Захаров В. А., Букатов Г. Д., Дудченко В. К., Ермаков Ю. И. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, № 2, с. 417.
5. Махтарулин С. И., Захаров В. А., Ермаков Ю. И. А. с. 677187 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1981, № 1, с. 241.
6. Bryce-Smith D., Cox G. F. J. Chem. Soc., 1961, № 3, p. 1175.
7. Smith W. N. J. Organomet. Chem., 1974, v. 64, № 1, p. 25.
8. Stamicarbon N. W. Pat 1304746 (Brit).—Printed in Chem. Abstrs., 1971, v. 74, 64593f.
9. Bukatov G. D., Shepelev S. N., Zakharov V. A., Sergeev S. A., Yermakov Yu. I., Makromolek. Chem., 1982, v. 183, p. 2657.

Институт катализа СО АН СССР

Поступила в редакцию
8.VI.1982

УДК 541.64 : 536.4

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ПОЛИ- α -ФТОРАКРИЛАТОВ

Горелов Ю. П., Богуславская Л. С., Буловякова А. Б.,
Царева Л. А.

Ранее было показано [1–3], что при термораспаде полифторалкилакрилатов (ПФА) разрушение сложноэфирной группы происходит в значительно меньшей степени, чем при распаде их углеводородных аналогов. Преобладающим направлением распада ПФА является образование олигомеров в результате реакций разрыва цепи и передачи α -водородного атома с последующим β -распадом третичных макрорадикалов.

Представляло интерес выяснить, какое влияние на термораспад поликарилатов оказывает замена их α -водородного атома на атом фтора, тем более, что в литературе отсутствуют сведения о распаде подобных полимеров. С этой целью были получены полиметил- α -фторакрилат (ПМФА) и поли-1,1,5-тригидрооктафторамил- α -фторакрилат (ПФАФА), исследованы кинетика и состав продуктов их термораспада.

Условия получения полимеров, методы исследования кинетики и состава продуктов распада аналогичны описанным в работах [1, 2].

ПМФА и ПФАФА представляли собой нерастворимые бесцветные полимеры с температурой стеклования соответственно 383 и 341 К. При их синтезе использовали мономеры метил- α -фторакрилат (n_D^{20} 1,3895, d_4^{20} 1,112), 1,1,5-тригидрооктафторамил- α -фторакрилат (n_D^{20} 1,3448, d_4^{20} 1,558). Количество фтористого водорода, образующегося при распаде, определяли следующим образом: отросток ампулы, в которой проводили распад, находившийся в жидким азоте, не размораживая отрезали и помещали в определенное количество воды. Раствор титровали 0,025 N Th(NO₃)₄ [4].

По данным термоволюметрического анализа, термораспад исследуемых полимеров протекает одностадийно. Максимальная скорость распада наблюдается для ПМФА при 658, для ПФАФА при 668 К. Для расчета эффективной энергии актива-