

ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ БИС-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Х. КААР

О. КИРРЕТ,

член-корреспондент Академии наук Эстонской ССР

Г. ШВИНДЛЕРМАН

1. О каталитической активности системы $R_3Al-(C_5H_5)_2TiCl_2$ при полимеризации этилена

Известно, что при взаимодействии R_3Al с бис-циклопентадиенил-титан-дихлоридом образуется мостиковый комплекс
$$\begin{array}{c} C_5H_5 \\ \diagdown \\ Ti \\ \diagup \\ C_5H_5 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ Cl \\ \diagdown \\ Cl \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ Al \\ \diagup \\ R \\ R \end{array}$$
, который является слабым катализатором полимеризации этилена. Образование высокомолекулярного полиэтилена при применении этого комплекса протекает с достаточной скоростью при 40 ат и 90° [1, 8]. Из работ Бреслоу и др. известно, что при взаимодействии R_2AlCl и $(C_5H_5)_2TiCl_2$ получается значительно более активная каталитическая система, которая способна вести полимеризацию этилена при атмосферном давлении и комнатной температуре. Однако эта система активна лишь тогда, когда формирование каталитического комплекса происходит в присутствии мономера или когда в реакционной смеси присутствуют небольшие количества кислорода, HCl или воды [2-6]. При этом, как установлено, каталитическая активность связана с образующимся на одной из промежуточных стадий комплексом

$$\begin{array}{c} C_5H_5 \\ \diagdown \\ Ti \\ \diagup \\ C_5H_5 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ R \\ \diagdown \\ Cl \end{array} \begin{array}{c} R \\ | \\ Cl - Al - Cl \\ | \\ Cl \end{array}$$
, в состав которого входит катион $(C_5H_5)Ti^+R$ [2]; цепь превращений, происходящих при взаимодействии R_2AlCl и $(C_5H_5)_2TiCl_2$, наблюдаемых по изменениям окраски, в конечном итоге приводит к неактивному комплексу $(C_5H_5)_2TiClAlRCl_2$ с трехвалентным титаном [7, 8].

В данной работе рассмотрены некоторые причины, обуславливающие более низкую активность катализаторов указанного типа, содержащих R_3Al по сравнению с катализаторами, содержащими R_2AlCl , а также рассмотрены возможности повышения активности катализаторов, содержащих алюминийтриалкилы, путем превращения R_3Al в R_2AlCl in situ.

Экспериментальная часть

Полимеризацию этилена проводили в проточной системе, в термостатированном стеклянном реакторе, снабженном мешалкой, вводом для газа, бюреткой для подачи компонентов катализатора и холодильником. Загрузка реактора и полимеризация этилена проводились в атмосфере аргона или азота, очищенного от кислорода (до 0,01%) и тщательно высушенного (точка росы -60°). Для опытов применяли 99,5%-ный

Таблица 1

Зависимость выхода полимера на катализаторе $(C_5H_5)_2TiCl_2$ — $(изо-C_4H_9)_3Al$ от характера растворителя или добавки

Растворитель	Добавка	Соотношение, добавка	Выход полимера	Т-ра плавления полимера	Молекулярный вес
		$(изо-C_4H_9)_3Al$	$(C_5H_5)_2TiCl_2$		
Дихлорэтан			2900	128—130°	25090
Тетрахлорэтан			1750	126—128°	4900
1-хлорбутан	каталитический комплекс не образуется		200	115—119°	
Хлороформ			нет		
1-хлоргептан			нет		
1-хлорнонан			нет		
Трет. хлорбутан			нет		
Хлорбензол			нет		
Хлористый винил			(—50°) нет		
Толуол			нет		
„	$C_7H_{15}Cl$	1 : 1	следы		
„	$C_9H_{19}Cl$	1 : 1	следы		
„	HCl	2 : 1	2400	132—134°	32100
„	$CH_2=CH-$ $-CH_2Cl$	1 : 1	1000	130—131°	24500
„	$C_6H_5CH_2Cl$	2 : 1	2900	133—135°	26000
„	трет. C_4H_9Cl	1 : 1	следы		
„	$(C_6H_5)_3CCl$	1 : 1	1000	131—133°	38600

этилен, дополнительно очищенный от следов ацетилена с помощью реактива Илосвая. Скорость поглощения этилена отсчитывали по разности показаний газовых часов на входе в реактор и на выходе из него: после газовых часов на входе этилен, прежде чем попасть в реактор, высушивался в трубках с $CaCl_2$, KOH и раствором триизобутилалюминия в декане. Растворители и алкилгалогениды, очищенные и высушенные над $CaCl_2$ и P_2O_5 , перегоняли в токе азота: все вещества по своим константам соответствовали литературным данным. Бис-циклопентадиенил-титан-дихлорид синтезировали взаимодействием циклопентадиенилнатрия с четыреххлористым титаном в толуольной суспензии [9] т. пл. 287—289° С (из толуола). Триизобутилалюминий — технический продукт очищали трехкратным вымораживанием (из раствора в бензине «калоша» и из чистого н-гептана) и перегонкой в вакууме (т. кип. 52—56 / 2—3 мм рт. ст.): для работы использовали 1М раствор в н-гептане. Качество препарата и концентрацию растворов проверяли аналитически, разлагая 0,3—0,7 мл раствора 20%-ной HNO_3 (при охлаждении сухим льдом) и измеряя объем выделившегося изобутана, с учетом поправки на его растворимость в гептане. Алюминий определяли из той же пробы прибавлением избытка 0,05М раствора трилона Б и обратным титрованием 0,05М раствором $Pb(NO_3)_2$ при pH 5—6, в присутствии индикатора — ксиленолового оранжевого [10].

При полимеризации этилена соотношение $(C_5H_5)_2TiCl_2 : (изо-C_4H_9)_3Al = 1 : 4$. Концентрация $(C_5H_5)_2TiCl_2$ — 2 ммоль/л объем растворителя 100 мл.

При использовании алкилгалогенидов в качестве активирующих добавок весь процесс проводился в толуоле.

Температура полимеризации в опытах по изучению влияния алкилгалогенидов постоянная — $+40^\circ$.

Данные, характеризующие влияние галоалкилов на активность катализатора приведены в табл. 1.

Активность катализатора оценивалась по кинетическим кривым и по выходу полимера в граммах на моль катализатора (за 1,5 часа).

Полученные результаты и их обсуждение

Как показано рядом авторов [2, 11, 12], активность катализатора, получающегося при взаимодействии алюминийалкила с бис-циклопентадиенил-титан-дихлоридом обусловлена наличием σ -связи C—Ti, по которой идет рост полимерной цепи. Так как переход к конечному неактивному комплексу связан с исчезновением этой связи и восстановлением Ti до трехвалентного состояния, то очевидно, что при использовании R_3Al (сильного алкилирующего и восстанавливающего агента) цепь промежуточных реакций должна быстро доходить до конца. Иными словами, с участием R_3Al скорость распада образовавшихся активных центров превышает скорость их формирования. Поскольку алкилирующая и восстановительная способность алюминийалкилов снижается в ряду $R_3Al > R_2AlCl > AlCl_3$, то более высокая активность систем с R_2AlCl объясняется, в первую очередь, замедлением внутрикомплексных перегруппировок и, следовательно, замедлением распада активных центров. В случае же алкилалюминийдихлорида замедляется не распад активных центров, а само их формирование, и катализатор оказывается малоактивным. Если подобная оценка причин неодинаковой активности комплексов с разными алюминийалкилами правильна, то с понижением температуры, поскольку скорость реакций алкилирования уменьшается, а стабильность связи C—Ti увеличивается — каталитическая активность $R_3Al-(C_5H_5)_2TiCl_2$ должна возрастать. Действительно, полученные нами данные показывают, что с понижением температуры скорость образования неактивного конечного комплекса из (изо- C_4H_9) $_3Al$ и $(C_5H_5)_2TiCl_2$ падает (табл. 2). Эти данные позволяют грубо оценить энергию активации

реакции образования конечного комплекса: она близка к 4,3 ккал/моль (рис. 1), что подтверждает ионный механизм этой реакции. В то же время активность катализатора с понижением температуры возрастает и сохраняется в течение длительного времени (рис. 2). Катализатор сформированный при -50° (хотя полимеризация на нем протекала с небольшой скоростью) не терял активности даже через 14 часов.

Поскольку известно, что взаимодействие $R'Cl$ с R_3Al приводит к образованию R_2AlCl .

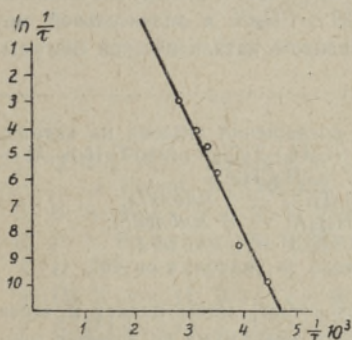
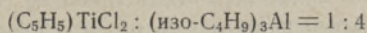


Рис. 1. Зависимость $\ln \frac{1}{\tau}$ от $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ для реакции образования конечного зеленого комплекса из $(C_5H_5)_2TiCl_2 + (изо-C_4H_9)_3Al$ в толуоле.

то можно предполагать, что при введении в полимеризационную смесь определенных количеств соединений с подвижным атомом Cl, малоактивная каталитическая

Таблица 2

Зависимость времени образования конечного зеленого комплекса от температуры



Растворитель — толуол

Температура, $^\circ C$	Время
$+80^\circ$	20 сек
$+40^\circ$	1 мин
$+20^\circ$	2 мин
$+8^\circ$	5—6 мин
-20°	1,5 час
-50°	~ 5 час
-70°	не образуется в течение 6 час

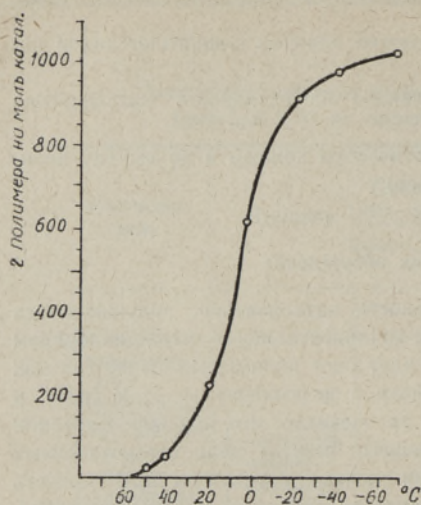


Рис. 2. Зависимость выхода полимера от температуры. $(C_5H_5)_2TiCl_2$ — 2 ммоль/л; $(изо-C_4H_9)_3Al$ — 8 ммоль/л; растворитель — толуол; время 7 часов.

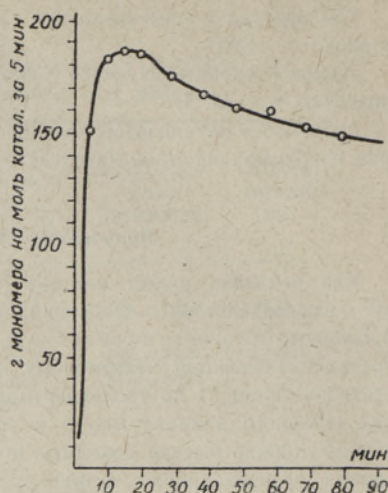


Рис. 3. Скорость полимеризации этилена при атмосферном давлении на катализаторе $(C_5H_5)_2TiCl_2 + (изо-C_4H_9)_3Al$. $(C_5H_5)_2TiCl_2$ — 2 ммоль/л; $(изо-C_4H_9)_3Al$ — 8 ммоль/л; растворитель — дихлорэтан; т-ра 40°.

система превратится в более активную; диалкилалюминийхлорид, полученный *in situ*, может быть более активным, чем введенный извне. Это предположение не только подтвердилось, но более того, повышение активности катализатора наблюдалось даже тогда, когда в системе присутствовали такие галоидные соединения, как дихлорэтан, который с триизобутилалюминием заметно не взаимодействует. При проведении полимеризации в среде дихлорэтана скорость поглощения этилена быстро возрастает и

остается примерно постоянной в течение двух-трех часов (рис. 3). При применении в качестве растворителей алкилгалогенидов, содержащих в цепи более четырех атомов С или имеющих изо-строение, вследствие быстрого взаимодействия растворителя с алюминийалкилом, каталитический комплекс не образуется (табл. 1). Использование этих же соединений в качестве добавок при проведении полимеризации в среде толуола дает едва заметный эффект.

Добавки HCl , $C_6H_5CH_2Cl$ и в несколько меньшей степени $CH_2=CH-CH_2Cl$ в значительной мере повышают активность каталитической системы.

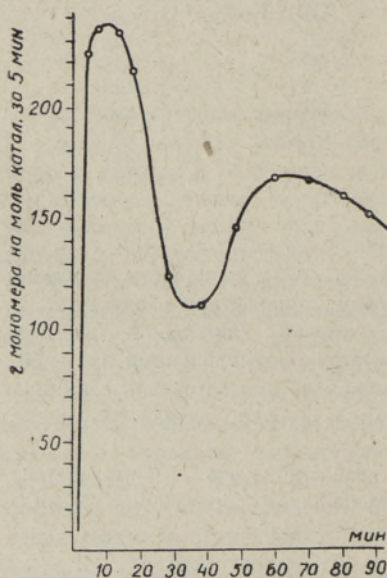
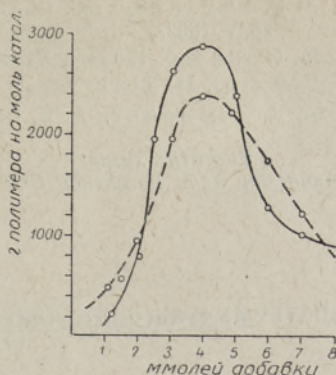


Рис. 4. Скорость поглощения этилена на каталитической системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (изо-C_4H_9)_3Al - C_6H_5CH_2Cl$. $(C_5H_5)_2TiCl_2$ — 2 ммоль/л; $(изо-C_4H_9)_3Al$ — 8 ммоль/л; $C_6H_5CH_2Cl$ — 4 ммоль/л; растворитель — толуол; т-ра 40°.

Скорость поглощения этилена вначале быстро возрастает, затем падает и через 20—40 мин вновь возрастает (рис. 4). Положение второго максимума по времени примерно соответствует тому моменту, когда, как мы наблюдали, в системе этилен—толуол— $R_3Al-R'Cl$ при таких же температурах и концентрациях реагентов начинается

Рис. 5. Зависимость выхода полимера при полимеризации этилена на катализаторе $(C_5H_5)_2TiCl_2$ — (изо- C_4H_9) $_3Al$ от количества добавки — $C_6H_5CH_2Cl$, — — — HCl , $(C_5H_5)_2TiCl_2$ — 2 ммоль/л; (изо- C_4H_9) $_3Al$ — 8 ммоль/л; растворитель — толуол; т-ра 40°.



реакция Фриделя-Крафтса, сопровождающаяся выделением HCl . По-видимому, первый максимум связан с активированием катализатора полимеризации, а второй — с дополнительным расходом этилена на алкилирование толуола.

Действие добавок хлорсодержащих соединений в значительной мере зависит от соотношения $Ti:Al$: добавка (рис. 5), а также от последовательности смешения компонентов. Если добавку ввести раньше, чем (изо- C_4H_9) $_3Al$, то она препятствует образованию активного комплекса. Наибольший эффект дает введение добавки сразу же после смешения остальных компонентов катализатора. Оптимальное отношение добавки: R_3Al составляло 2:1. Увеличение этого отношения выше 5:1 увеличивает скорость обрыва полимерных цепей (получаются продукты с низким молекулярным весом), к преобладанию реакций алкилирования толуола этиленом и, наконец, к полному разложению катализатора полимеризации.

Выводы

1. Причиной того, что R_3Al образует с $(C_5H_5)_2TiCl_2$ менее активный катализатор, чем R_2AlCl , является в первую очередь чрезмерно высокая алкилирующая и восстановительная способность R_3Al , приводящая к быстрому образованию неактивного конечного комплекса.

При понижении температуры превращения промежуточных комплексов замедляются, вследствие чего каталитическая активность системы возрастает.

2. Энергия активации реакции образования из (изо- C_4H_9) $_3Al$ и $(C_5H_5)_2TiCl_2$ конечного комплекса равна 4,3 ккал/моль, что свидетельствует о ионном характере процесса.

3. Если получать R_2AlCl in situ (из R_3Al и алкилгалогенидов) в процессе формирования каталитического комплекса, то образуется более активный катализатор полимеризации этилена, чем тогда, когда используется готовый R_2AlCl .

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, E. Mantica, M. Peraldo, J. Polym. Sci., **26**, 120, 1957.
2. D. S. Breslow, N. R. Newburg, J. Am. Chem. Soc., **81**, 81, 1959.
3. D. S. Breslow, N. R. Newburg, Chem. Eng. News, **36**, 21/VII, 1958.
4. D. S. Breslow, N. R. Newburg, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5072, 1957.
5. Hj. Sinn, H. Winter, W. v. Tirpitz, Makromol. Chem., Bd. **48**, 59, 1961.
6. A. Drucker, J. H. Daniel, J. Polym. Sci., **37**, 132, 553, 1959.
7. G. Natta, P. Corradini, I. N. Bassi, J. Am. Chem. Soc., **80**, 755, 1958.
8. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2975 (1957). Angew. Chem. **69**, 686, 1957.

9. A. B. Topchiev, G. S. Швиндлерман, T. G. Голенко, авт. свид. № 152877 25. V. 1962.
 10. M. Houda, J. Körbl, V. Bazant, R. Pribyl, Chem. Listy, 51, 2259, 1957.
 11. F. Patat, H. Sinn, Angew. Chem., 70, 496, 1958.
 12. A. K. Зефиорова, A. E. Шилов, ДАН СССР, 136, № 3, 599, 1961.

Институт химии
 Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
 20. VI 1963

SÜSTEEMI $R_3Al-(C_5H_5)_2 TiCl_2$ KATALÜÜTILISEST AKTIIVSUSEST ETÜLEENI POLÜMERISATSIOONIL

H. Kaar

O. Kirret,

Eesti NSV Teaduste Akadeemia korrespondeeriv liige

G. Schwindlerman

Resümee

Uurimuses näidatakse, et R_3Al moodustab $(C_5H_5)_2 TiCl_2$ -ga vähema aktiivsusega katalüsti kui R_2AlCl . See aktiivsuse vähenemine on eeskätt tingitud R_3Al suuremast alküleerivast ja redutseerivast võimest, mis põhjustab mitteaktiivse lõppkompleksi tekke.

Temperatuuri alandamisel aeglustub vaheproduktkomplekside muundumine, mille tagajärjel tõuseb süsteemi katalüütiline aktiivsus.

$Al(iso-C_4H_9)_3$ ja $(C_5H_5)_2 TiCl_2$ lõppkompleksi tekkereaktsiooni aktiveerimise energia võrdub 4,3 kcal/mooliga, mis tõestab protsessi ioonset iseloomu.

Kui saada R_2AlCl katalüütilise kompleksi moodustumise protsessis *in situ*, s. o. R_3Al ja alküülhalogeniididest, siis tekib etüleeni polümerisatsiooniks suurema aktiivsusega katalüst kui valmis R_2AlCl kasutades.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
 Keemia Instituut

Saabus toimetusse
 20. VI 1963

ON CATALYTIC ACTIVITY OF THE SYSTEM $R_3Al-(C_5H_5)_2 TiCl_2$ IN POLYMERIZATION OF ETHYLENE

H. Kaar

O. Kirret,

Corresponding member of the Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.

G. Schwindlerman

Summary

In the article it is shown that $R_3Al-(C_5H_5)_2 TiCl_2$ forms a catalyst with a weaker activity than R_2AlCl , and that particularly owing to the alkylating and reducing effect of R_3Al which calls forth a formation of the non-active final complex.

At a lowering of the temperature the mutation of intermediate product complexes slows down, and, as a result, the catalytic activity of the system increases.

The activating energy of the formation reaction of the final complex of $Al(iso-C_4H_9)_3$ and $(C_5H_5)_2 TiCl_2$ is 4.3 kcal/mol, which is proof of the ionic character of the process.

Obtaining R_2AlCl *in situ* (from R_3Al and alkylhalogenites) in the process of catalytic complex formation, we get a catalytic system with a higher activity for the polymerization of ethylene than with R_2AlCl .

Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,
 Institute of Chemistry

Received
 June 20th, 1963