

ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ БИСЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИИ ТИТАНА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА *

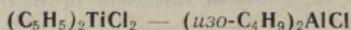
Х. КААР

О. КИРРЕТ,

член-корреспондент Академии наук Эстонской ССР

Г. ШВИНДЛЕРМАН

2. Изучение активности каталитического комплекса



При полимеризации этилена на свежеприготовленном комплексе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (изо-C_4H_9)_2AlCl$ при атмосферном давлении в инертном растворителе получают полиэтилен со строго линейным строением (содержит 0,05% метильных групп) и высокой температурой плавления (137°). Однако активность комплекса по сравнению с гетерогенными катализаторами типа R_3Al или $R_2AlCl + TiCl_4$ или $TiCl_3$ низка. В литературе описано несколько способов повышения активности этой системы — введение в реакционную смесь следов кислорода [1–3], HCl и воды [4, 5], но причины увеличения скорости полимеризации в присутствии добавок не выяснены.

В данной работе будут рассмотрены возможности увеличения активности каталитического комплекса. $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (изо-C_4H_9)_2AlCl$, связанные с действием добавки HCl .

Экспериментальная часть

Подготовку реактивов и катализаторов, а также полимеризацию этилена в проточной системе проводили по методике, описанной в [6]. $(изо-C_4H_9)_2AlCl$ и $изо-C_4H_9AlCl_2$ синтезировали в атмосфере аргона из очищенного, перегнанного в вакууме $(изо-C_4H_9)_3Al$ и свежевозогнанного $AlCl_3$ (избыток 5% против стехиометрического количества), в среде *n*-гептана при $\sim 50^\circ$. $(изо-C_4H_9)_2AlCl$ очищали перегонкой в вакууме (температура кипения $(изо-C_4H_9)_2AlCl - 116-118^\circ/2-3$ мм); $изо-C_4H_9AlCl_2$ перекристаллизовали из гептана. Качество продуктов и концентрацию рабочих растворов проверяли аналитически по соотношению $R : Al : Cl$, разлагая пробу 20% HNO_3 с последующим измерением объема выделившегося изобутана, трилонометрическим определением Al [6] и определением Cl по фольгарду.

Активность каталитической системы оценивалась по кинетическим кривым и по выходу полимера в граммах на 1 моль $(C_5H_5)_2TiCl_2$ за время опыта (1,5 часа).

* Продолжение сообщения, опубликованного в Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 1963, 3.

Примечание: В статье «О каталитической активности системы $R_3Al - (C_5H_5)_2TiCl_2$ при полимеризации этилена». Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 1963, № 3, на стр. 296 в табл. 1 в названии графы «Выход полимера г/моль $(C_5H_5)_2TiCl_2$ » следует читать «Выход полимера г/0,1 моля $(C_5H_5)_2TiCl_2$ ».

Обсуждение результатов

При взаимодействии R_2AlCl с $(C_5H_5)_2TiCl_2$, как известно, происходит последовательное образование ряда лабильных комплексов, сопровождающееся изменением окраски, приводящее в конечном итоге к образованию неактивного (или малоактивного) зеленого комплекса, в котором Ti восстановлен до трехвалентного состояния и отсутствуют связи C—Ti, по которым идет рост полимерных цепей. Каталитическая активность системы связана с одним из промежуточных комплексов. В ряду R_3Al , R_2AlCl , $AlCl_3$ наиболее активный катализатор с $(C_5H_5)_2TiCl_2$ дает R_2AlCl , поскольку с участием R_2AlCl образование активных структур происходит достаточно быстро, а их распад сравнительно медленно. С $(изо-C_4H_9)_2AlCl$ при 20° в среде толуола конечный комплекс образуется за 60 мин, тогда как в таких же условиях с участием $(изо-C_4H_9)_3Al$ он образуется за 2 мин.

• Так как концентрация активных центров в реакционной смеси низка [7, 8], то скорость полимеризации на комплексе $(изо-C_4H_9)_2AlCl - (C_5H_5)_2TiCl_2$ остается малой. Наибольшую активность система имеет в интервале температур $+20^\circ - +40^\circ$ (рис. 1).

Повышение температуры до $+70^\circ$ или выше не увеличивает активности катализатора, а лишь ускоряет распад связей C—Ti и образование малоактивного конечного комплекса. Понижение температуры ниже 0° настолько уменьшает скорость формирования активных центров, что катализатор практически теряет активность. Известно, что HCl (используемый в качестве активирующей добавки к данному комплексу) не действует на $(C_5H_5)_2TiCl_2$, однако в алкилалюминиевых соединениях при действии HCl происходит вытеснение алкильных групп хлором. Поэтому казалось вероятным, что активирование каталитической системы $(C_5H_5)_2TiCl_2 - R_2AlCl$ небольшими количествами HCl связано с превращением части R_2AlCl в $AlCl_3$. Так как между $AlCl_3$ и R_2AlCl происходит быстрый обмен радикалами и образуются смешанные димеры [9], то можно предполагать, что добавка $AlCl_3$ способствует дальнейшему снижению восстановительной способности R_2AlCl и, таким образом, увеличивает время жизни активных центров. Однако, если ввести в реакционную смесь как HCl, так и $AlCl_3$ до образования каталитического комплекса, то полимеризация этилена не проходит, хотя зеленый комплекс образуется. Если предварительно смешать алюминийалкил с HCl или $AlCl_3$, то полимеризация идет, но скорость поглощения мономера низка. Заметное увеличение активности катализатора имеет место лишь в том случае, если HCl или $AlCl_3$ добавляю к готовому комплексу $(C_5H_5)_2TiCl_2 - R_2AlCl$ сразу же после его формирования (табл. 1, 2). На основе этого можно сделать вывод, что активирующее действие связано с электрофильной атакой готового каталитического комплекса, в котором уже есть связь C—Ti. Каталитически активной является, скорее всего, равновесная (между мостиковой и ионной структурой) форма комплекса

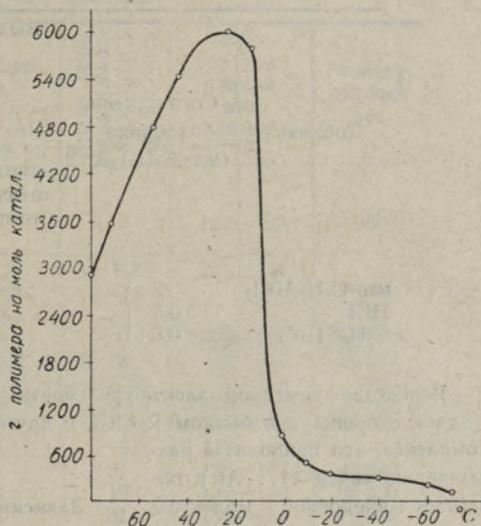


Рис. 1. Зависимость выхода полимера от температуры:
 $(C_5H_5)_2TiCl_2 - 2$ ммоль/л;
 $(изо-C_4H_9)_2AlCl - 8$ ммоль/л.
 Растворитель — толуол. Время 7 часов.

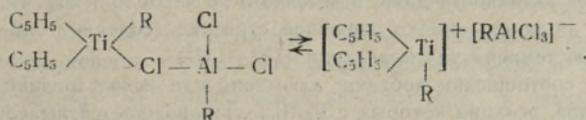


Таблица 1

Зависимость выхода полимера от последовательности введения добавки

Добавка	Соотношение добавка (<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₂ AlCl	Выход полимера г/моль (C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂ за 1,5 часа		
		Введение добавки		
		до образо- вания ката- литического комплекса	вместе с (<i>изо</i> - C ₄ H ₉) ₂ AlCl	после обра- зования ката- литиче- ского комп- лекса
<i>изо</i> -C ₄ H ₉ AlCl ₂	2 : 1	следы	12	21
HCl	0,5 : 1	следы	5	19
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	0,5 : 1	нет	следы	21

Вследствие высокой электрофильности RAlCl₂ имеет место взаимодействие его, с одной стороны, с избытком R₂AlCl, с другой стороны, с анионной частью полярного комплекса, что приводит к разрыхлению связи Ti...Al и облегчает внедрение молекулы мономера. Помимо этого снижается алкилирующая способность аниона алюминия (в системе присутствуют или димеры, или соединения с одной связью R—Al), т. е. уменьшаются возможность дальнейшего внутрикомплексного диалкилирования титана, приводящего к быстрому распаду связи Ti—C и восстановлению титана. Если смешать R₂AlCl с RAlCl₂ до образования комплекса R₂AlCl с (C₅H₅)₂TiCl₂, то образуются сравнительно стабильные смешанные димеры, вследствие этого скорость формирования активного комплекса падает.

Поскольку известно, что многие алкилгалогениды взаимодействуют с алюминийорганическими соединениями, обменивая R на Cl при Al, аналогично действию HCl, то повышение активности каталитического комплекса (C₅H₅)₂TiCl₂ — AlR₂Cl может быть достигнуто с помощью введения в реакционную смесь соединений типа R'Cl. В этом случае активирующее действие также проявляется обычно при введении добавки немедленно вслед за смешением (C₅H₅)₂TiCl₂ и AlR₂Cl. Результаты, полученные при использовании ряда алкилгалогенидов в качестве активирующих добавок, приведены в табл. 3.

Увеличение скорости полимеризации при введении в систему небольших количеств (меньше 0,5—1 ммоль на 1 моль R₂AlCl) HCl или алкилхлоридов, при взаимодействии которых с R₂AlCl свободный HCl не выделяется, по-видимому, прежде всего обусловлено образованием RAlCl₂. Полимеризация проходит с постоянной скоростью. Катализатор не теряет активности даже в течение 5—6 часов (рис. 2).

Полученные полимеры имеют линейное строение (содержат 0,2—0,5% метильных групп) и высокую температуру плавления (133—137°).

Возрастание соотношения добавка: алюминий или использование в качестве добавок алкилхлоридов, реакция которых с R₂AlCl сопровождается выделением HCl, в слу-

Таблица 2

Зависимость выхода полимера от соотношения (*изо*-C₄H₉)₂AlCl : *изо*-C₄H₉AlCl₂

Алкилалюминиевый компонент ката- лизатора	Соотношение (<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₂ AlCl / <i>изо</i> -C ₄ H ₉ AlCl ₂	Растворитель	Выход полимера г/моль (C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂ за 1,5 ча- са
(<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₂ AlCl		Толуол	10
<i>изо</i> -C ₄ H ₉ AlCl ₂		"	следы
(<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₂ AlCl + + <i>изо</i> -C ₄ H ₉ AlCl ₂	2 : 1	"	21
	1 : 1	"	19,5
	0,5 : 1	"	8

Концентрация (C₅H₅)₂TiCl₂ — 2 ммоль/л, температура полимеризации — 40°, соотношение Ti : Al — 1 : 4.

Таблица 3

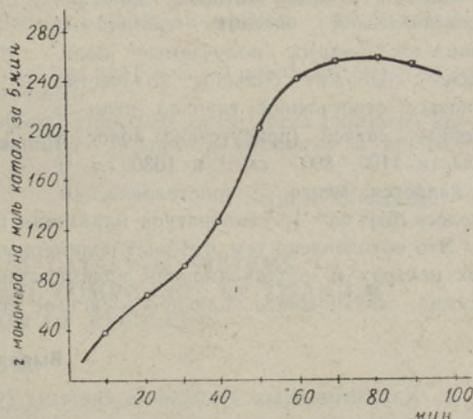
Зависимость выхода полимера на катализаторе
(C₅H₅)₂TiCl₂ — (изо-C₄H₉)₂AlCl от характера
растворителя или добавки

Растворитель	Добавка	Соотношение добавка	Выход поли- мера г/ммоль (C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂ за 1,5 часа	Темпе- ратура плавле- ния полимера, °С	Молеку- лярный вес
		(изо-C ₄ H ₉) ₂ AlCl			
Тетра- хлорэтан			5	127—128	9800
1-Хлор- бутан			0,25	121—123	
Хлорбен- зол			следы		
Толуол			10	129—132	12 070
"	HCl	0,5 : 1	19	128—130	10 100
"	CH ₂ CH-CH ₂ Cl	1 : 1	следы		
"	"	0,5 : 1	10,5	135—137	29 700
"	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	2 : 1	следы		
"	"	1 : 1	9,5	118—120	
"	"	0,5 : 1	21	136—137	45 940
"	C ₇ H ₁₅ Cl	0,5 : 1	19	137—140	98 450
"	C ₉ H ₁₉ Cl	0,5 : 1	31	136—138	79 440
"	изо-C ₅ H ₁₁ Cl	0,5 : 1	17	136—137	42 250
"	(C ₆ H ₅) ₃ CCl	1 : 1	15	127—130	17 000
"	"	0,5 : 1	35	128—129	20 000

(C₅H₅)₂TiCl₂ — 2 ммоль/л, (изо-C₄H₉)₂AlCl — 8 ммоль/л, объем
растворителя — 100 мл, температура 40°.

чае наличия в реакционной смеси аро-
матических углеводородов приводит к
осложнению процесса реакциями Фри-
деля-Крафтса. Сильное увеличение скорости
поглощения этилена в этих слу-
чаях объясняется скорее реакцией ал-
килирования растворителя мономером,
нежели полимеризацией.

Рис. 2. Скорость поглощения этилена
при атмосферном давлении на катали-
тической системе (C₅H₅)₂TiCl₂ —
(изо-C₄H₉)₂AlCl — C₇H₁₅Cl.
(C₅H₅)₂TiCl₂ — 2 ммоль/л;
(изо-C₄H₉)₂AlCl — 8 ммоль/л.
Растворитель — толуол. Добавка
C₇H₁₅Cl — 4 ммоль/л. Температура
40°.



Образующиеся полимеры имеют неоднородное строение, невысокий молекулярный
вес и сравнительно низкую температуру плавления. Из продуктов реакции выделены
алкилтолуолы.

Прибавление к каталитическому комплексу третичных алкилгалогенидов очень
сильно увеличивает скорость поглощения мономера; на кинетической кривой появля-
ются два максимума (рис. 3). Второй максимум примерно соответствует тому вре-
мени, когда при таких же условиях в системе толуол + этилен + R₂AlCl + R₃¹CCl
после некоторого индукционного периода начинается реакция Фриделя-Крафтса. Обра-
зующиеся при распаде R₃¹C⁺Cl⁻ карбониевые катионы R₃¹C⁺ в присутствии ионных
комплексов (Фриделя-Крафтса и (C₅H₅)₂TiCl₂ с R₂AlCl), очевидно, могут взаимодейст-

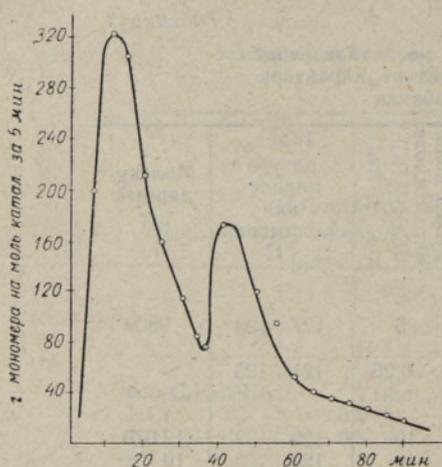


Рис. 3. Скорость поглощения этилена при атмосферном давлении на каталитической системе $(C_5H_5)_2TiCl_2$ — $(изо-C_4H_9)_2AlCl$ — $(C_6H_5)_3CCl$. $(C_5H_5)_2TiCl_2$ — 2 ммоль/л; $(изо-C_4H_9)_2AlCl$ — 8 ммоль/л. Добавка $(C_6H_5)_3CCl$ — 4 ммоль/л. Температура 40° . Растворитель — толуол.

воваты с π -связью олефина и служить переносчиками цепи (10).

Инфракрасные спектры (рис. 5) показывают, что в случае промотирования каталитической системы третичными алкилгалогенидами получаемый полиэтилен содержит большое количество боковых ответвлений главной цепи и двойных связей (присутствие полос в области $1100-800\text{ см}^{-1}$ и 1630 см^{-1}) и является менее кристаллическим (полоса 1310 см^{-1}). Температура плавления полимера более низкая ($128-129^\circ$).

Это обусловлено тем, что рост полимерных цепей проходит на неодинаковых активных центрах и координационная полимеризация осложняется чисто катионными процессами, связанными с наличием в системе стабильных карбкатионов.

Выводы

1. Каталитическая активность системы $(C_5H_5)_2TiCl_2 + R_2AlCl$ при полимеризации этилена повышается не только при добавлении небольших количеств HCl (что описано в литературе), но и при добавлении $AlCl_3$ или алкилгалогенидов, содержащих подвижный атом Cl .

Действие добавок HCl и R^1Cl связано с их взаимодействием с R_2AlCl , приводящим к образованию $AlCl_3$.

2. Все указанные добавки повышают активность катализатора лишь в том случае, если их вводят в реакционную смесь после формирования каталитического комплекса, а не до или во время формирования.

3. Активирующее действие электрофильных добавок вызвано тем, что они взаимодействуют с анионной частью каталитического комплекса, разрушая полярную связь между титаном и алюминием, вследствие этого облегчается внедрение по этой связи молекул мономера и уменьшается скорость внутрикомплексного диалкилирования титана.

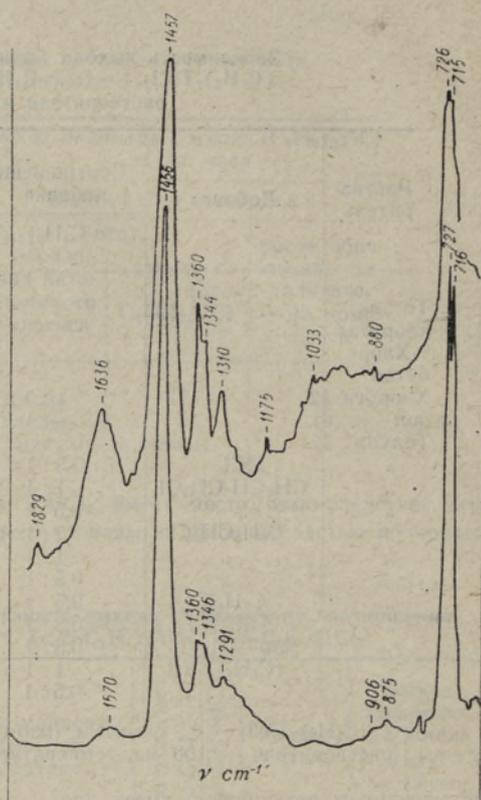


Рис. 4. Инфракрасный спектр полиэтилена, полученного на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 + (изо-C_4H_9)_2AlCl + (C_6H_5)_3CCl$. Внизу для сравнения приведен спектр линейного полиэтилена, полученного на системе $TiCl_4 + (C_2H_5)_3Al$.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. S. Breslow, N. R. Newburg, J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 81.
2. D. S. Breslow, N. R. Newburg, Chem. Eng. News, 1958, 36, 2956.
3. D. S. Breslow, N. R. Newburg, J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 5072.
4. H. Sinn, H. Winter, W. v. Tirpitz, Die Makromol. Chem., 1961, 48, 59.
5. A. Drucker, J. H. Daniel, J. Polym. Sci., 1959, 37, 132, 553.
6. X. Kaar, O. Kirret, Г. Швиндлерман, Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 1963, 3, 295.
7. А. К. Зефинова, А. Е. Шилов, ДАН, 1961, 3, 599.
8. А. Е. Шилов, А. К. Шилова, Б. Н. Боков, Высокомолекулярные соединения, 1962, 11, 1688.
9. K. Ziegler, Organometallic Chemistry, Ed. by H. Zeiss, New York, 1960, 198.
10. Е. Мюллер, Новые воззрения в органической химии. ИЛ, 1960, 241.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
20. VI 1963

**TITAANI TSÜKLOPENTADIENUÜLÜHENDITEL BASEERUVATE
KATALÜÜTILISTE SÜSTEEMIDE AKTIIVSUSE UURIMINE
ETÜLEENI POLÜMERISATSIOONIL**

H. Kaar

O. Kirret,

Eesti NSV Teaduste Akadeemia korrespondeeriv liige

G. Schwindlerman

Resümee

2. Katalüütilise kompleksi $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (iso-C_4H_9)_2AlCl$ aktiivsuse uurimine

Süsteemi $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (iso-C_4H_9)_2AlCl$ katalüütilist aktiivsust etüleeni polümerisatsioonil võib suurendada HCl, liikuva klooriga alküülhalogeniidide või alküülalumiiniumdikloriidide lisamise abil.

Kõik ülalnimetatud lisandid tõstavad katalüsaatori aktiivsust sel puhul, kui neid viiakse süsteemi pärast katalüütilise kompleksi formeerumist.

Lisandite toime põhineb nende mõjul kompleksi anioonsele osale, mille tagajärjel kergeneb monomeeri molekulide sisestumine katalüütilise kompleksi katioonse ja anioonse osa vahele.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
20. VI 1963

**STUDY OF THE ACTIVITY OF CATALYTIC SYSTEMS
BASED ON BIS-CYCLOPENTADIENYL COMPOUNDS OF TITANIUM
IN POLYMERISATION OF ETHYLENE**

H. Kaar

O. Kirret,

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

G. Schwindlerman

Summary

II. Study of the activity of catalytic complex $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (iso-C_4H_9)_2AlCl$

The catalytic activity of the $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (iso-C_4H_9)_2AlCl$ system in the polymerisation of ethylene can be increased by adding HCl, RCl or $AlCl_3$ containing a mobile atom of Cl. An increase in the catalyst's activity occurs provided those substances are added after the formation of the catalytic complex. The effect of the substances added is due to their interaction with the anionic part of the complex, this interaction facilitating an inculcation of the Ti-Al bond by the molecules of the monomer.

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

Received
June 20th, 1963