

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДРОБЛЕНИЯ  $TiCl_3$   
В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ**

**Попов В. П., Даудова А. А., Плещенева В. Н.,  
Шестак Л. И.**

Установлено, что в процессе полимеризации олефинов на катализаторах Циглера – Натта происходит дробление видимых невооруженным глазом агрегатов  $TiCl_3$  на частицы размером 50–1000 Å [1]. Предполагают [2], что агрегаты  $TiCl_3$  достаточно плотные и полимеризация мономеров идет в первую очередь на внешних поверхностях. В процессе полимеризации образующийся полимер расклинивает агрегаты  $TiCl_3$ . В результате разрыхления структуры мономер проникает к центру агрегата и колимеризация продолжается на всей активной поверхности катализатора.

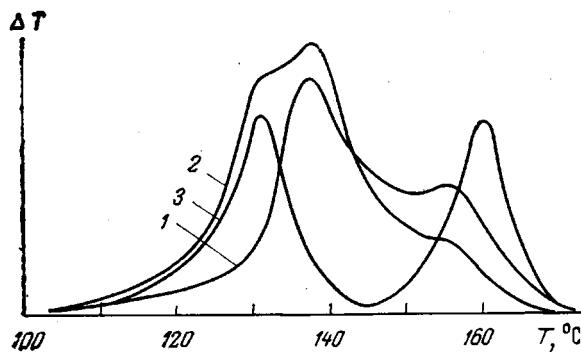
Представляло интерес оценить время, необходимое для полного разрыхления агрегатов  $TiCl_3$ .

Использовали  $TiCl_3$  японского производства, приготовленный восстановлением  $TiCl_4$  алюминием и активированный размолом, содержащий Ti – 24,11%, Cl – 71,31%, Al – 4,39%, Fe – 0,03%,  $TiCl_4$  – 0,45%. Средний размер гранул составлял 60–80 мкм.

Дробление  $TiCl_3$  исследовали следующим образом. Проводили форполимеризацию пропилена на катализитической системе  $\alpha\text{-}TiCl_3\text{--Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ , в процессе которой активные поверхности  $TiCl_3$ , ставшие доступными для мономера, покрывались слоем «живых» молекул полипропилена (ПП). Пропилен удаляли и далее вели полимеризацию этилена. Если за время форполимеризации не произошло полного разрушения агрегатов  $TiCl_3$ , то в процессе полимеризации этилена дробление агрегатов  $TiCl_3$  должно продолжаться. «Свежие» поверхности, открывшиеся в процессе полимеризации этилена, будут покрываться слоем ПЭ, а на поверхности, покрытых «живым» ПП, будет образовываться блок-сополимер пропилена и этилена. Гомополимер этилена (ГЭ) образует в процессе синтеза на поверхности  $TiCl_3$  структуры типа «шиш-кебаб» с т. пл. ~140° [3], а кристаллиты ПЭ в блок-сополимере плавятся при 125–130°. Различие в температурах плавления позволяет определить в полимеризате присутствие кристаллитов ПЭ типа «шиш-кебаб». Иными словами, присутствие ПЭ с т. пл. ~140° является указанием на тот факт, что в катализаторе оставались активные поверхности не покрытые ПП или дробление агрегатов  $TiCl_3$  не завершилось и продолжалось при полимеризации этилена. Изменяя время форполимеризации и исследуя полимеризат, можно определить, как быстро протекает процесс дробления  $TiCl_3$ .

Проводили последовательную полимеризацию мономеров по схеме этилен – пропилен – этилен (опыт I) и этилен – пропилен (опыт II) с удалением остатков мономера после каждой стадии. В опыте I получали на каждой стадии 20 г ПЭ, 100 г ПП и 27 г ПЭ на каждый грамм  $TiCl_3$ . В опыте II соответственно 20 г ПЭ и 100 г ПП на грамм  $TiCl_3$ . На диаграмме ДТА [4] в полимеризате опыта I обнаружили три эндотермических пика при 133, 138 и 155° (рисунок). Первые два принадлежат ПЭ с различной кристаллической структурой. Последний относится к ПП. На диаграмме ДТА опыта II обнаружили только два пика при 138 и 155°. Кристаллиты ПЭ с т. пл. ~138° образовались когда этилен контактировал со «свежим» катализатором. Кристаллиты ПЭ с т. пл. 133° образовались на стадии, когда на поверхности катализатора присутствовали цепи ПП. Состав блок-сополимера определяли методом ИК-спектроскопии [5].

Результаты исследования полимеризатов, полученных по схеме пропилен – этилен, представлены в таблице. В опытах 2 и 3 форполимеризацию пропилена проводили при 20° и атмосферном давлении в стеклянном реакторе. Полимеризацию этилена на том же катализаторе проводили в автоклаве при 3 ати, 70° в течение 30 мин. В опытах 4 и 5 форполимери-



Кривые ДТА полимеризатов, полученных по схеме этилен – пропилен (1), этилен – пропилен – этилен (2), пропилен – этилен (3)

зацию проводили в автоклаве при 3 ати и 60°. Остатки пропилена вытесняли азотом и проводили полимеризацию этилена.

Как видно, температура плавления ПЭ снижается до 133° даже в том случае, если время форполимеризации составляло 20 сек. За это время образовалось менее 0,5 г ПП на 1 г  $TiCl_3$ . Тщательное исследование контура кривой ДТА полимеризата показало отсутствие при 140° аномальных эндотермических эффектов. Таким образом, метод ДТА не обнаруживает ПЭ с т. пл. 140°, если проводилась форполимеризация пропилена. Получ-

#### Результаты исследования структуры и свойств полимеризата пропилена и этилена

Опыт, №	Время полимеризации пропилена, мин.	Содержание ПП в блок-сополимере, вес. %	Т. пл. ПЭ, °C	Масса форполимера ПП, г/г $TiCl_3$
1	0	0	140	0
2	0,3	0,8	133	0,5
3	5,0	1,8	133	1,2
4	10,0	40,0	130	—
5	60,0	80,0	125	100,0

ченные результаты дают основание предполагать, что вся активная поверхность  $TiCl_3$  доступна для пропилена в начале полимеризации и «свежая» поверхность после 20 сек. форполимеризации не образуется.

Грозненский филиал  
научно-производственного  
объединения «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
4 X 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Захаров, П. А. Ждан, Е. Е. Вермель, С. Г. Артамонова, Кинетика и катализ, 16, 1184, 1975.
2. R. J. L. Grogg, G. Kortewe, C. C. Vonk, J. Polymer Sci., B8, 735, 1970.
3. P. Ingram, A. Shindler, Makromolek. Chem., III, 267, 1968.
4. B. Ke, J. Polymer Sci., 61, 47, 171 1962.
5. В. П. Попов, А. П. Дуванова, Ж. прикл. спектроскопии, 18, 1077, 1973.