

УДК 541.64:547.31

**ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОЛИАЛКИЛАЛЮМОКСАНОВ В КАЧЕСТВЕ
НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ**

*Ушакова Т. М., Дубникова И. Л., Мешкова И. Н.,
Распопов Л. Н., Лелюхина Ю. Л., Гершкохен С. Л.,
Корнеев Н. Н., Дьячковский Ф. С.*

Получены нанесенные катализаторы путем взаимодействия ванадий-окситрихлорида и полиалкилалюмооксанов. Проведено сравнение кинетических закономерностей полимеризации этилена на нанесенных ванадиевых катализаторах и в присутствии каталитической системы $\text{VOCl}_3-\text{AlEt}_2\text{Cl}$. Показано, что на поверхности алюминийорганического носителя происходит стабилизация активной формы ванадия, изменение природы носителя влияет на свойства образующихся полимерных продуктов.

Одним из путей повышения активности циглеровских катализаторов является увеличение их эффективности при нанесении соединений переходного металла на поверхность носителя. Полимерные алкилалюмооксаны, обладающие поверхностью $2-5 \text{ m}^2/\text{g}$ и имеющие реакционноспособные алкильные группы, используются в качестве носителей для катализаторов полимеризации этилена [1, 2].

Данная работа посвящена кинетическим закономерностям полимеризации этилена на нанесенных ванадиевых катализаторах, сравнению их с закономерностями полимеризации в присутствии двухкомпонентной каталитической системы $\text{VOCl}_3-\text{AlEt}_2\text{Cl}$ и выяснению роли металлоорганического носителя.

Характеристики реагентов (VOCl_3 , алюминийалкилхлоридов, этилена, *n*-гептана) были такими, как в работах [3]. Характеристики полиалкилалюмооксанов, использованных в качестве носителей, приведены в табл. 1.

Способ получения ванадиевого катализатора описан ранее [2]. Полимеризацию этилена проводили при давлении ниже атмосферного, температурах от 22 до 70°. В ходе полимеризации давление, температура, скорость перемешивания реакционной массы поддерживались постоянными. ММ полиэтилена определяли вискозиметрически в тетраглицине при 130°, в декалине при 135°.

ММР ПЭ исследовали методом аналитического фракционирования путем температурного осаждения полимеров из разбавленного раствора в θ -растворителе с регистрацией выпадающего из раствора полимера методом светорассеяния на приборе ТОП-1 [4].

Степень кристалличности ПЭ определяли рентгенографически.

Полимерный алкилалюмооксан, содержащий трехвалентный ванадий, образовавшийся на его поверхности в процессе восстановления ванадий-окситрихлорида, полимеризует этилен в отсутствие других алюминийорганических сокатализаторов. Активность такого катализатора заметно повышается после введения в систему алюминийалкилов, в частности AlEt_2Cl . Это видно из сравнения кривых, представленных на рис. 1. С увеличением концентрации AlEt_2Cl выход ПЭ растет и стремится к постоянному значению (рис. 2, кривая 1). Повышение активности нанесенного ванадиевого катализатора в присутствии AlEt_2Cl может быть связано с накоплением

катализических центров (как было показано, после введения AlEt_2Cl в системе увеличивается содержание трехвалентного ванадия), а также — с появлением нового вида активных центров, включающих AlEt_2Cl как один из компонентов катализитического комплекса. Установлено, что полимеры, образующиеся с нанесенными ванадиевыми катализаторами в присутствии AlEt_2Cl и без него, имеют различные молекулярные массы (рис. 1). На-

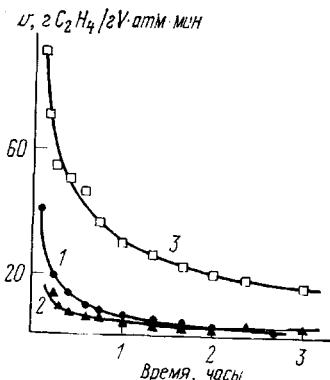


Рис. 1

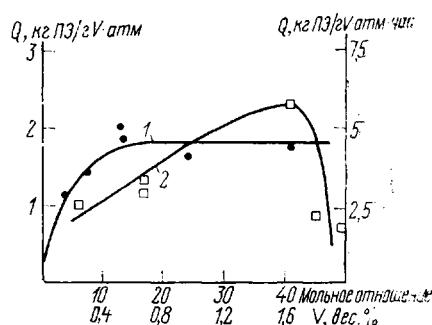


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации этилена с катализаторами $\text{VOCl}_3-\text{AlEt}_2\text{Cl}$ (1), VOCl_3 —ПИБА (2), VOCl_3 —ПИБА— AlEt_2Cl (3)
 $70^\circ; P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,5 \text{ атм};$ количество нанесенного ванадия 0,24 вес.%; $[\eta], \text{дл/с}:$ 14 (1); 12,2 (2); 19,3 (3)

Рис. 2. Зависимость выхода ПЭ от концентрации AlEt_2Cl (1) и количества нанесенного ванадия (2)
 $70^\circ P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,5 \text{ атм};$ 1 — носитель — эфират ПИБА, количество нанесенного ванадия 3 вес.%; 2 — ПИБМА $\text{AlEt}_2\text{Cl} : V = 50 : 1$ (мольное)

рис. 2 (кривая 2) также представлена зависимость выхода ПЭ от количества ванадия, нанесенного на полизобутилмагнийоксаналюмоксан (ПИБМА). Наблюдаемое повышение удельной активности катализатора при увеличении содержания ванадия может быть результатом коллективного взаимодействия атомов ванадия, находящихся на поверхности поли-

Таблица 1

Характеристики поликалкилалюмоксанов

Наименование носителя	Химическая формула соединения	ММ	Удельная поверхность носителя, $\text{м}^2/\text{г}$
Полизобутилалюмоксан (ПИБА)	$(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2-\text{Al}-\text{O}[\text{Al}-\text{O}]_{21}-\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$	2400	2,7
Эфират полизобутилалюмоксана (ПИБА-Э)	$\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9$ $(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2-\text{Al}-\text{O}[\text{Al}-\text{O}]_{20}-\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	2300	2,6—5,0
Алюмоксан, модифицированный AlCl_3 (ПИБА-Cl)	$\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9$ $(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2-\text{Al}-\text{O}-[\text{Al}-\text{O}]_{21}-\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2 \cdot 4 \text{AlCl}_3$	2300	2,6

алкилалюмоксана [5], или следствием относительного уменьшения ингибирующего действия примесей, присутствующих в реакционной зоне. Снижение выхода ПЭ в присутствии нанесенных катализаторов, содержащих более 1,6 вес. % ванадия, по-видимому, связано с агрегацией ванадиевых комплексов, нанесенных на поликалкилалюмоксан, и с уменьшением вслед-

ствие этого числа активных центров, участвующих в процессе полимеризации.

Ванадиевые катализаторы на основе полиалкилалюмоксанов проявляют в процессе полимеризации этилена более стабильные катализитические свойства, чем система $\text{VOCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$. С нанесенными катализаторами полимеризация протекает с постоянной скоростью даже при 50° , тогда как

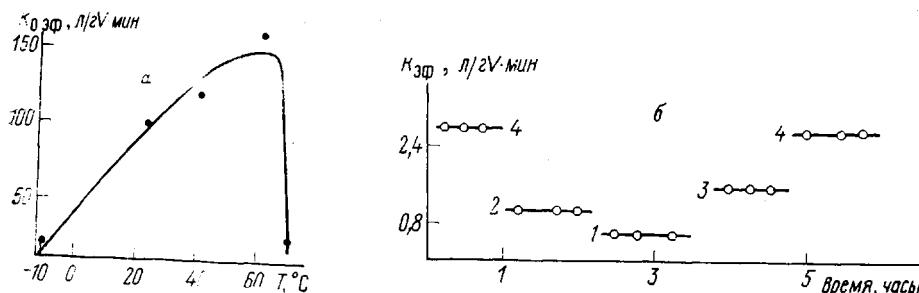


Рис. 3. Изменение эффективной константы скорости полимеризации этилена от температуры

а: $[\text{VOCl}_3] = 0.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\text{AlEt}_2\text{Cl} : \text{VOCl}_3 = 50$; б: носитель — эфират ПИВА; количество нанесенного ванадия 3 вес.%; мольное отношение $\text{AlEt}_2\text{Cl} : \text{V} = 12$, $T^\circ, \text{С}$: 22 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4)

катализическая активность ванадиевой системы без носителя сохраняется неизменной только в области низких температур ($\leq -10^\circ$). Для системы $\text{VOCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ зависимость начальной эффективной константы скорости полимеризации $k_{0, \text{eff}}$ от температуры носит экстремальный характер (рис. 3, а); с нанесенными ванадиевыми катализаторами полимеризация протекает с положительным температурным коэффициентом. В присутствии нанесенных катализаторов путем обратимого изменения температуры в ходе полимеризации (рис. 3, б) была определена величина наблюдаемой энергии активации полимеризации. При полимеризации этилена с ванадиевыми катализаторами, полученными на различных полиалкилалюмоксанах, $E_{\text{набл}}$ составляет 9,8–11 ккал/моль. В результате стабилизации ванадиевого катализатора с помощью алюминийорганического носителя эффективность действия нанесенных ванадиевых катализаторов с увеличением температуры полимеризации становится выше, чем у системы $\text{VOCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$.

На основе полиалкилалюмоксанов получены катализаторы, в присутствии которых выход ПЭ при 70° достигает 4–6,5 кг ПЭ/гV·час·атм., тогда как с $\text{VOCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl} \sim 1$ кг ПЭ/гV·час·атм.

Полимеризация с нанесенными ванадиевыми катализаторами характеризуется более простыми кинетическими закономерностями, чем в случае катализатора $\text{VOCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$. Например, повышение концентрации AlEt_2Cl в системе $\text{VOCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ приводит к изменению состава и свойств катализитической системы [6], молекулярная масса образующихся полимеров обычно увеличивается (рис. 4, кривая 1).

При полимеризации этилена на нанесенных ванадиевых катализаторах AlEt_2Cl является активным агентом ограничения роста полимерной цепи: с повышением концентрации AlEt_2Cl молекулярная масса ПЭ уменьшается (рис. 4, кривая 2). С помощью экспериментальных данных, представленных на рис. 4 и 5, были оценены скорости реакций ограничения роста цепи AlEt_2Cl и мономером. Показано, что в процессе полимеризации этилена с ванадиевыми катализаторами на основе эфирата полизобутилалюмоксана отношение констант скоростей реакций ограничения роста цепи с участием AlEt_2Cl и мономера $k_{\text{огр}}^{\text{Al}} / k_{\text{огр}}^{\text{C}_2\text{H}_4}$ при 70° равно 5,8 : 1, скорости этих реакций имеют близкие значения.

В качестве металлоорганических носителей было исследовано несколько типов полиалкилалюмоксанов. Показано, что полимерные алкилалюмоксаны в отличие от других полимерных носителей (ПЭ, полипропилен) не являются инертными носителями. Их роль не сводится только к восстановлению высоковалентного ванадия при нанесении его на алюминий-органическую подложку. От состава полиалкилалюмоксанов зависит ак-

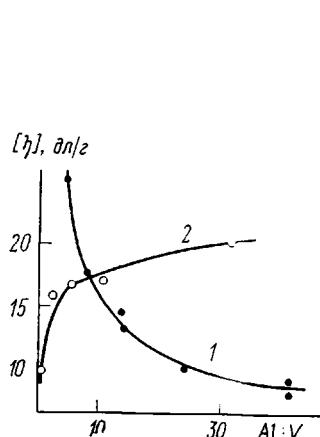


Рис. 4

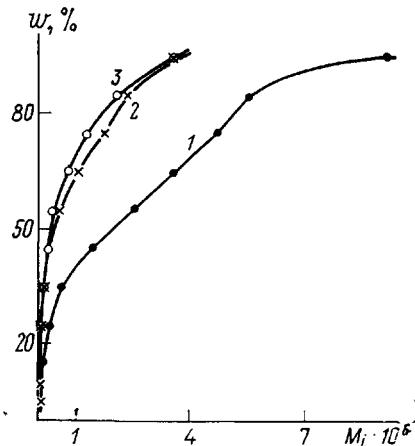


Рис. 6

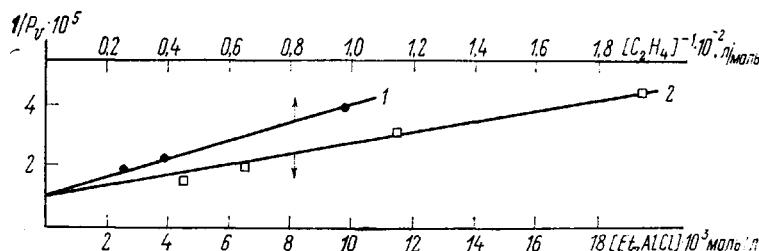


Рис. 5

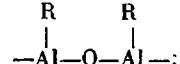
Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости ПЭ от концентрации $AlEt_2Cl$
Условия полимеризации: 1 — 22°; $[VOCl_3] = 0,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $P_{C_2H_4} = 0,2$ атм; 2 — 70°; носитель — эфират ПИБА; количество нанесенного ванадия 1,2 вес.%; $P_{C_2H_4} = 0,5$ атм

Рис. 5. Зависимости $1/\bar{P}_v - [C_2H_4]^{-1}$ (1) и $1/\bar{P}_v - [AlEt_2Cl]$ (2); 70°, носитель — эфират ПИБА; количество нанесенного ванадия 1,2 вес.%; время полимеризации 4 часа

Рис. 6. Интегральные кривые MMP образцов ПЭ, полученных с катализаторами $VOCl_3 - AlEt_2Cl$ (1) и $VOCl_3 - ПИБА - Cl - AlEt_2Cl$ (2), $VOCl_3 - ПИБА - Э - AlEt_2Cl$ (3); T°, С: 50 (1), 70 (2, 3)

тивность нанесенных ванадиевых катализаторов и ММ образующегося ПЭ. Об этом свидетельствуют данные табл. 2.

По-видимому, полиалкилалюмоксаны можно рассматривать как сложные полимерные лиганды, отдельные звенья которых



$-Al-O-Al-$ и $-Al-O-Al-$ образуют с соединениями ванадия, находящимися на поверхности носителя, активные катализитические комплексы. В результате взаимодействия соединений трехвалентного ванадия с аллюмоксаном происходит стабилизация активной формы ванадия.

В присутствии ванадиевых катализаторов, нанесенных на полиалкилалюмоксаны, как и с катализатором $VOCl_3 - AlEt_2Cl$, образуется линейный ПЭ (степень кристалличности ПЭ составляет 70—78%) с широким

ММР. Сравнительные данные ММР образцов ПЭ, полученных с ванадиевыми катализаторами, приведены на рис. 6 и в табл. 3.

На основании изложенных экспериментальных результатов можно сделать заключение, что применение активных носителей (подобных поликарбонатам) возможно для получения высокомолекулярного полипропиленового сырья.

Таблица 2

Активность нанесенных ванадиевых катализаторов, свойства ПЭ
(70° , $P_{C_2H_4}=0,5 \text{ atm}$; мольное отношение $AlEt_2Cl : V = 12$,
время полимеризации 4 часа)

Тип носителя	Вес. % на- несенного ванадия	Выход ПЭ, $\frac{\text{кг ПЭ}}{\text{г V} \cdot \text{атм}}$	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	Степень кристаллич- ности ПЭ, %
			$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	
Система без носителя	—	1,5	1375	68
ПИБА	0,24	6,8	2300	70–78
ПИБМА	1,6	10,6	2120	70
ПИБА-Э	3	2,3	142	70–74
ПИБА, модифицированный $AlCl_3$ изо- $(C_4H_9O)_2P(O)O$	3,2	1,9	720	73–76
	7,4	0,7	625	73

Таблица 3

ММ и ММР полиэтилена, полученного с ванадиевыми катализаторами

Система	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
$VOCl_3-AlEt_2Cl$	1700	2790	316	8,8
$VOCl_3$ – ПИБА – Cl – $AlEt_2Cl$	742	960,8	134,5	7,14
$VOCl_3$ – ПИБА-Э – $AlEt_2Cl$	660	876,9	137	6,4

килалюмоксанам) для циглеровских катализаторов приводит к повышению их эффективности в процессе полимеризации олефинов.

Модифицирующее действие носителя отражается на свойствах катализитических центров, кинетических закономерностях полимеризации и свойствах образующихся полимерных продуктов.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
21 IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

- З. Н. Поляков, А. С. Семенова, Н. Н. Корнеев, М. И. Лейтман, Л. Г. Стефанович, В. Я. Параманов, Пат. ГДР 105244, 1974; Н. Н. Корнеев, Л. П. Иванов, А. И. Горбунов, В. И. Кыскин, Ю. Л. Лелюхина, А. Т. Курекова, Авт. свид. 520127, 1977; Бюлл. изобретений, 1976, № 25.
- Н. М. Чирков, Н. Н. Корнеев, И. Н. Мешкова, А. Ф. Попов, Г. Б. Сахаровская, Т. М. Ушакова, Авт. свид. 462389, 1974; Бюлл. изобретений 1977, № 16.
- И. Н. Мешкова, Г. Н. Бакова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1517, 1961; И. Л. Дубникова, И. Н. Мешкова, Е. И. Визен, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A15, 1635, 1973.
- Э. Г. Эльдаров, В. М. Гольдберг, Г. В. Панкратова, М. С. Акутин, Д. Я. Топтыгин, Заводск. лаб., 40, 269, 1974; М. С. Акутин, Н. Г. Паверман, В. М. Гольдберг, Д. Я. Топтыгин, И. А. Красоткина, Пласт. массы, 1975, № 11, 68.
- Д. В. Корольков, Вестн. ЛГУ, 1976, № 22, 76.
- И. Л. Дубникова, И. Н. Мешкова, Высокомолек. соед., A19, 1101, 1977.

ON THE USING OF POLY(ALKYL ALUMOOXANES)
AS THE SUPPORTERS FOR VANADIUM CATALYSTS
IN THE OLEFINES POLYMERIZATION

*Ushakova T. M., Dubnikova I. L., Meshkova I. N.,
Raspopov L. N., Lelyukina Yu. L., Gershkokhen S. L.,
Korneev N. N., Dyatchkovsky F. S.*

S u m m a r y

The sprayed catalysts have been obtained by means of reaction of vanadium oxitri-chloride with polyalkylalumooxanes. The kinetics of the polymerization of ethylene on the sprayed vanadium catalysts and with the catalytic system $\text{VOCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ were compared. It was shown, that on the surface of the aluminium-organic supporter the stabilization of the active form of vanadium occurs. The change of the nature of the supporter affects on the properties of polymer products.
