

УДК 541.64:547.313.2

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ПЕРЕНОСА ЦЕПИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ЭТИЛЕНА НА ВЫСОКОАКТИВНЫХ ТИТАНМАГНИЕВЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

**Захаров В. А., Букатова З. К., Махтарулин С. И.,
Чумаевский Н. Б., Ермаков Ю. И.**

В данной работе сопоставлены молекулярная масса и молекулярная структура полиэтилена, полученного при полимеризации на нанесенных и массивных катализаторах, приготовленных на основе хлоридов титана. Исследовано влияние условий полимеризации на молекулярную массу полиэтилена, полученного при полимеризации на высокоактивном титанмагниевом катализаторе — четыреххлористом титане, нанесенном на хлорид магния, и по представленным данным рассчитаны константы реакций переноса цепи.

Модификация катализаторов циглеровского типа введением в их состав соединений магния приводит к резкому увеличению каталитической активности. Существенный интерес представляют данные о процессах переноса полимерной цепи, протекающих в присутствии высокоактивных титанмагниевых катализаторов и определяющих молекулярную массу полимера. Некоторые сведения по этому вопросу приведены в работе [1] для катализатора состава $TiCl_3 \cdot nMgCl_2 Br$ и в работе [2] для катализатора, содержащего четыреххлористый титан на окси магния.

В данной работе исследовано влияние условий полимеризации на молекулярную массу ПЭ, получаемого в присутствии катализатора — четыреххлористого титана, нанесенного на хлорид магния. Результаты работы сопоставлены с данными о ММ полимеров, получаемых с использованием различных образцов катализаторов, содержащих треххлористый титан в сочетании с $MgCl_2$ или $AlCl_3$.

Катализатор I получали нанесением четыреххлористого титана на безводный хлорид магния с поверхностью $25 m^2/g$; содержание титана в катализаторе 0,5 вес. %. Катализатор II получали восстановлением четыреххлористого титана бутилмагний-хлоридом при 20° и мольном отношении $Mg/Ti=1$; содержание $TiCl_3$ 29%, остальное — $MgCl_2$. Катализатор III — фиолетовая модификация треххлористого титана состава $TiCl_3 \cdot 0,3AlCl_3$; получали восстановлением четыреххлористого титана алюминием и активировали сухим размолов. Катализатор IV — коричневая модификация треххлористого титана; получали восстановлением четыреххлористого титана три-эталюминием при температуре 20° в мольном отношении $Al/Ti=0,5$.

Полимеризацию этилена проводили в реакторе емкостью 0,7 л в среде гексана при постоянных температуре и давлении этилена и интенсивном перемешивании. Порядок ввода реагентов при полимеризации следующий: гексан, алюминийорганический сокатализатор, этилен, твердый катализатор.

Число металлических связей определяли методом обрыва полимеризации радиоактивным спиртом CH_3OT по методике [3]. Количество спирта, вводимого в реакционную среду, составляло 5 моль/моль Al. Радиоактивность полимера измеряли в пленке проточным 4-н-счетчиком типа 2154-1М «Протока».

$[\eta]$ измеряли в декалине при 135° , ММ определяли из соотношения $[\eta]=2,55 \cdot 10^{-4} M_w^{0,74}$ [4].

Молекулярную структуру ПЭ определяли по ИК-спектрам (винильные группы по полосе $909 cm^{-1}$, винилиденовые — $888 cm^{-1}$, трансвиниленовые — $965 cm^{-1}$; содержание CH_3 -групп оценивали по полосе $1378 cm^{-1}$ [5]).

Влияние состава катализатора на ММ. В табл. 1 приведены данные об активности и ММ полимеров, полученных в присутствии катализаторов различного состава. Видно, что катализаторы I и II, содержащие в своем составе хлорид магния, обладают более высокой активностью и применение их приводит к образованию ПЭ с более низкой ММ по сравнению с ПЭ, полученным при полимеризации на обычных образцах треххлористого титана (III и IV). Снижение ММ наблюдается для обоих типов титанмагниевых катализаторов, отличающихся как содержанием титана, так и степенью его восстановления. В присутствии водорода на титанмагниевых катализаторах образуется полимер с более высоким индексом расплава.

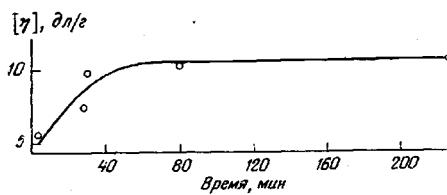


Рис. 1

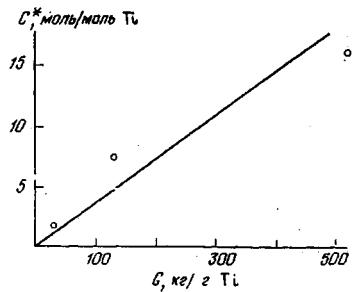


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость вязкости полимера от времени полимеризации.
Здесь и на рис. 2 катализатор I, 80°, $[Ti]=6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[AlEt_3]=4$ ммоль/л, $[M]=0,3$ моль/л
Рис. 2. Зависимость числа металлполимерных связей C^* от выхода полимера при полимеризации этилена

Влияние условий полимеризации на ММ. Для титанмагниевого катализатора I вязкость ПЭ растет со временем полимеризации и достигает постоянного значения при времени более 1 часа (рис. 1). Аналогичные зависимости наблюдались ранее для обычных образцов треххлористого титана [6, 7], а также отмечены в работе [1] для титанмагниевого катализатора, близкого по составу образцу II. В дальнейшем в настоящей работе использованы стационарные значения ММ полимеров, полученных при полимеризации в течение более 1 часа.

В табл. 2 приведены данные о ММ полимеров, полученных при различных концентрациях мономера на титанмагниевом катализаторе I и треххлористом титане (III).

Видно, что при концентрации мономера более 0,14 моль/л ММ полиэтилена, полученного на катализаторе I, практически не зависит от концентрации мономера. Для катализатора III ММ полиэтилена растет при увеличении концентрации мономера от 0,047 до 0,32 моль/л.

ММ полиэтилена, получаемого на титанмагниевом катализаторе I, в изученных условиях не зависит от концентрации $AlEt_3$ (табл. 3, опыты 1–3). В случае титанмагниевого катализатора II ММ полиэтилена близка при использовании в качестве сокатализаторов $AlEt_3$ и $Al(iso-Bu)_3$; она не зависит от концентрации $Al(iso-Bu)_3$ и несколько снижается при высоких концентрациях $AlEt_3$ (табл. 3, опыты 4–9).

На рис. 2 приведена зависимость числа металлполимерных связей, определенных по радиоактивности полимера после обработки реакционной среды метанолом CH_3OT , от выхода полимера. С увеличением выхода полиэтилена наблюдается рост числа полимерных молекул, содержащих связи металлов — полимер.

Данные о молекулярной структуре полимеров, полученных на различных образцах катализаторов, приведены в табл. 4.

Таблица 1

Каталитические свойства катализаторов различного состава на основе хлоридов титана в полимеризации этилена
 $(80^\circ, P_{C_2H_4}=4 \text{ атм}, [AlEt_3]=2,2 \text{ ммоль/л})$

| Катализатор | Активность, кг/г Ti·час | $[\eta], \text{д.л./г}$ | $\bar{M}_v \cdot 10^{-6}$ | Индекс расплыва *, $\text{с}/10 \text{ мин}$ |
|--|----------------------------|-------------------------|---------------------------|--|
| TiCl ₄ /MgCl ₂ (I) | 550 | 10,0 | 1,60 | 0,40 |
| TiCl ₃ ·1,7MgCl ₂ (II) | 180 | 9,8 | 1,48 | 0,60 |
| β -TiCl ₃ (III) | 10 | 20,0 | 3,48 | 0,05 |
| δ -TiCl ₃ ·0,3AlCl ₃ (IV) | 30 | 17,0 | 3,17 | — |

* Полимер получен в специальных опытах в присутствии 14 об.% водорода в смеси этилена и водорода; индекс расплыва определен при 190° и нагрузке 5 кГ.

Таблица 2

Влияние концентрации мономера на ММ полиэтилена, полученного в процессе полимеризации на катализаторах * I и III при 80°

| Концентрация этилена, моль/л | I | | III | |
|---------------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|
| | $[\eta], \text{д.л./г}$ | $\bar{M}_v \cdot 10^{-6}$ | $[\eta], \text{д.л./г}$ | $\bar{M}_v \cdot 10^{-6}$ |
| 0,047 | 7,1 | 1,00 | 8,2 | 1,26 |
| 0,085 | — | — | 11,0 | 1,98 |
| 0,140 | 9,5 | 1,40 | — | — |
| 0,320 | 10,0 | 1,60 | 18,0 | 3,55 |
| 0,500 | 9,3 | 1,45 | — | — |
| 0,580 | 10,2 | 1,78 | — | — |

* $[AlEt_3]=2 \text{ ммоль/л}$ (для I) и 5 ммоль/л (для III).

Таблица 3

Влияние природы и концентрации алюминийорганического сокатализатора на ММ полимеров
 $(\text{Температура полимеризации } 80^\circ)$

| Опыт, № | Катализатор | Сокатализатор | Концентрация сокатализатора, ммоль/л | $[\eta], \text{д.л./г}$ | $\bar{M}_v \cdot 10^{-6}$ |
|---------|-------------|-------------------------|---|-------------------------|---------------------------|
| 1 | I | AlEt ₃ | 1,60 | 8,7 | 12,9 |
| 2 | | | 2,12 | 8,4 | 12,6 |
| 3 | | | 10,6 | 8,4 | 12,6 |
| 4 | II | AlEt ₃ | 0,53 | 8,0 | 10,5 |
| 5 | | | 1,06 | 7,9 | 10,3 |
| 6 | | | 5,30 | 5,0 | 6,0 |
| 7 | II | Al(iso-Bu) ₃ | 2,70 | 8,5 | 12,7 |
| 8 | | | 5,50 | 8,5 | 12,7 |
| 9 | | | 33,00 | 8,7 | 12,9 |

Примечание. Концентрация этилена в опытах 1—3 составляла 0,21 моль/л, а в опытах 4—9 — 0,15 моль/л.

Полимеры, полученные на всех исследованных образцах катализаторов, имеют близкую степень разветвленности и примерно одинаковое содержание винильных групп; ненасыщенность других типов практически отсутствует.

Для анализа процессов переноса полимерной цепи при полимеризации олефинов на катализаторах Циглера — Натта используется выражение (1) [8], которое учитывает возможность протекания реакций переноса с мо-

Таблица 4

Данные о молекулярной структуре полимеров
(80°, 4 атм, [AlEt₃]=2 моль/л)

| Катализатор | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{H})\text{R}$ на 1000 Г | $-\text{CH}_2-$ на 1000 Г | $[\eta], \text{д.н./с}$ | $\bar{M}_v \cdot 10^{-4}$ | Количество винильных групп на одну полимерную цепь * |
|-------------|---|------------------------------|-------------------------|---------------------------|--|
| I | 0,055 | 1,2 | 10,0 | 1,60 | 1,15 |
| II | 0,050 | 1,4 | 9,5 | 1,40 | 1,00 |
| III | 0,020 | 1,2 | 20,0 | 3,48 | 1,00 |

* Рассчитано в предположении, что коэффициент полидисперсности равен 5.

номером, спонтанно и алюминийорганическим сокатализатором

$$\frac{1}{P_v} = \frac{\Sigma v_{\text{пер}}}{v_p \omega} = \frac{k_{\text{пер}}^m}{k_p \omega} + \left(\frac{k_{\text{пер}}^{\text{сп}}}{k_p \omega} + \frac{k_{\text{пер}}^{\text{Al}} [\text{Al}]^n}{k_p \omega} \right) \frac{1}{[\text{M}]} , \quad (1)$$

где P_v — средневязкостная степень полимеризации; $\Sigma v_{\text{пер}}$ и v_p — сумма скоростей реакций переноса и скорость реакции роста соответственно; k_p , $k_{\text{пер}}^m$, $k_{\text{пер}}^{\text{сп}}$ и $k_{\text{пер}}^{\text{Al}}$ — константы скоростей роста и переноса через мономер (спонтанно) и алюминийорганический сокатализатор соответственно; ω — полидисперсность полимера; $[\text{M}]$ и $[\text{Al}]$ — концентрации мономера и алюминийорганического сокатализатора соответственно; n — порядок реакции переноса с этим сокатализатором.

Постоянство значений молекулярной массы полимеров, полученных в присутствии титанмагниевых катализаторов при различных концентрациях мономера (табл. 1), свидетельствует о том, что в данных условиях преобладающим является процесс переноса полимерной цепи через мономер. В этом случае степень полимеризации определяется выражением (2), по которому может быть рассчитана k^m

$$\frac{1}{P_v} \approx \frac{k_{\text{пер}}^m}{k_p \omega} \quad (2)$$

Результаты расчета констант скоростей реакций переноса цепи через мономер и сокатализатор в процессе полимеризации этилена на катализаторе I при 80° приведены ниже (τ — среднее время роста цепи — 3,6 сек.).

$$\begin{array}{lll} \frac{k_{\text{пер}}^m}{k_p \cdot \omega} \cdot 10^6 & 1,80 & \frac{k_{\text{пер}}^{\text{AlEt}_3}}{k_p} \cdot 10^{-4}, \text{ л}^{-0,5}/\text{моль}^{-0,5} & 2,05 \\ k_{\text{пер}}^m, \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{сек} & 1,10 & k_{\text{пер}}^{\text{AlEt}_3}, \text{ л}^{0,5}/\text{моль}^{0,5} \cdot \text{сек} & 1,70 \end{array}$$

В расчетах констант скоростей переноса полимерной цепи использовано значение константы скорости роста, найденное нами при полимеризации этилена в присутствии титанмагниевого катализатора методом обрыва полимеризации ¹⁴СО [9]. Данные о структуре полимеров подтверждают вывод о существенной роли реакции переноса цепи через мономер, в результате которой образуются концевые винильные группы (табл. 4). Необходимо отметить, что из-за возможных погрешностей в расчете ММ высокомолекулярных полимеров и в выборе коэффициента полидисперсности оценка количества винильных групп на одну цепь является приближенной.

Прямые экспериментальные данные о числе металлполимерных связей показывают, что в присутствии титанмагниевых катализаторов протекает также и реакция переноса цепи с металлоорганическим сокатализатором. Об этом свидетельствует линейное увеличение числа металлполимерных связей с выходом полимера для катализаторов I, обладающих стационарной активностью, а также тот факт, что абсолютные значения числа металлполимерных связей существенно превышают число ионов титана в реакционной среде (рис. 2). В то же время в исследованных условиях эта реакция не является преобладающей. Поэтому ММ полимера не зависит от концентрации и природы сокатализатора (табл. 3). Можно приблизенно оценить долю молекул, образующихся в результате переноса полимерной цепи через триэтилалюминий. Например, для условий, приведенных на рис. 2, при выходе полимера 520 кг/г Ti общее число полимерных цепей составляет $19 \cdot \omega$ моль/моль Ti. В этом случае при коэффициенте полидисперсности $\omega=5$ доля алюминийполимерных связей составляет 17% от общего числа полимерных цепей.

По данным рис. 2 рассчитана константа скорости переноса полимерной цепи через алюминийорганический сокатализатор (см. выше) в соответствии с выражением (3) [3]

$$C^* = C_p + \frac{k_{\text{пер}}^{\text{AlEt}_3} [\text{Al}_2\text{Et}_6]^{1/2}}{k_p[M]} G, \quad (3)$$

где C^* — число металлполимерных связей, C_p — число центров роста, G — выход полимера.

При расчетах констант и величины $\bar{\tau}$ использовали значения $k_p=1,2 \cdot 10^4$ л/моль·сек [9] и $\omega=5$. Величина $\bar{\tau}$ рассчитана для $[M]=0,3$ моль/л; ее можно оценить по данным о ММ полимера и константе скорости роста по выражению

$$\bar{\tau} = \frac{\bar{P}_v}{\omega K_p[M]} \quad (4)$$

Короткое время роста цепи обеспечивает образование многих сотен полимерных молекул на одном активном центре.

В работах [3, 10] приведены значения констант скоростей реакций переноса полимерной цепи через триэтилалюминий и мономер при полимеризации этилена на треххлористом титане, аналогичном катализатору III, найденные при той же температуре, что и в настоящей работе. Величина $k_{\text{пер}}^{\text{AlEt}_3}$ при полимеризации этилена на титанмагниевом катализаторе близка к значению, найденному в работе [3] для треххлористого титана. Значение $k_{\text{пер}}^M$ зависит от величины коэффициента полидисперсности ω . Если при расчете для обоих типов катализаторов (I и III) использовать одинаковое значение $\omega=5$, то величина $k_{\text{пер}}^M$ для титанмагниевого катализатора несколько выше, чем для треххлористого титана (1,1 и 0,42 л/моль·сек соответственно). Но следует иметь в виду, что эти катализаторы могут приводить к образованию полимеров с различным ММР. Поэтому эффект снижения средневязкостной молекулярной массы ПЭ, получаемого на титанмагниевых катализаторах, может определяться двумя причинами: 1) снижением полидисперсности ПЭ при переходе от обычных образцов треххлористого титана к титанмагниевым катализаторам; 2) уменьшением отношения $k_p/k_{\text{пер}}^M$ в основном за счет увеличения константы скорости переноса через мономер.

Авторы благодарны Г. Д. Букатову за обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. G. Boucher, J. W. Parsons, R. N. Haward, Makromolek. Chem., 175, 3461, 1974.
2. А. А. Баулин, В. Н. Соколова, А. С. Семенова, Н. М. Чирков, Л. Ф. Шалаева, Высокомолек. соед., A17, 46, 1975.
3. G. D. Bukatov, V. A. Zakharov, N. B. Chumaevskii, Yu. I. Yermakov, Makromolek. Chem., 178, 953, 1977.
4. H. Wesslau, Makromolek. Chem., 20, 111, 1956.
5. A. Willbourn, J. Polymer Sci., 34, 569, 1959.
6. B. M. Grieveson, Makromolek. Chem., 84, 93, 1965.
7. T. Keii, Kinetics of Zigler — Natta Polymerization, Tokyo, 1972.
8. G. Natta, J. Pasquon, Adv. Catal. and Related Subjects, 11, 1, 1959.
9. V. A. Zakharov, N. B. Chumaevskii, S. I. Makhtarulin, G. D. Bukatov, Yu. I. Yermakov, React Kinet Catal Letters, 2, 329, 1975.
10. V. A. Zakharov, N. B. Chumaevskii, Z. K. Bukatova, G. D. Bukatov, Yu. I. Yermakov, React. Kinet. Catal. Letters, 5, 429, 1976.

THE STUDY OF POLYMERIC CHAIN TRANSFER REACTIONS AT THE ETHYLENE POLYMERIZATION AT HIGH-ACTIVE TITANIUM-MAGNESIUM CATALYSTS

Zakharov V. A., Bukatova Z. K., Makhtarulin S. I.,
Chumaevsky N. B., Ermakov Yu. I.

Summary

In the present work the molecular mass and molecular structure of PE obtained under polymerization at the supported and bulk catalysts prefabricated on the basis of titanium chlorides are compared. The effect of polymerization conditions on the molecular mass of PE obtained under polymerization at the high-active titanium-magnesium catalyst — titanium tetrachloride supported by magnesium chloride is studied and, according to the data presented, the constants of chain transfer reactions are calculated.
