

УДК 541.64:547.313.3

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА НА ВЫСОКОАКТИВНЫХ  
ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

*Вермель Е. Е., Захаров В. А., Букатова З. К.,  
Шкурина Г. П., Ечевская Л. Г., Мороз Э. М.,  
Судакова С. В.*

Изучено влияние состава высокоактивных титанмагниевых катализаторов, получаемых при взаимодействии  $TiCl_4$ ,  $TiCl_3$  или комплекса  $TiCl_4 \cdot nC_6H_5COOC_2H_5$  с безводным высокодисперсным хлоридом магния, на активность и стереоспецифичность в полимеризации пропилена. Изотактичность полипропилена увеличивается при использовании комплекса  $TiCl_4 \cdot C_6H_5COOC_2H_5$ , прогревания титанмагниевых катализаторов, замене сокатализатора  $AlEt_2Cl$  на  $AlEt_3$  и введении в реакционную среду  $n$ -метоксиэтилбензоата. Варьирование этих факторов позволяет увеличить изотактичность полипропилена от 40 до 95% с сохранением высокой активности, более чем на порядок превышающей активность катализатора  $\delta TiCl_3 \cdot 0.33AlCl_3$ . В присутствии титанмагниевых катализаторов образуется полипропилен с пониженной молекулярной массой. Исследована структура и субстрutura титанмагниевых катализаторов и сформулированы предложения о составе активного компонента и причинах изменения каталитических свойств.

В последние годы в области каталитической полимеризации этилена произошел переход от традиционных циглеровских катализаторов к высокоактивным нанесенным и массивным катализаторам, содержащим соединения титана и магния и активируемым алюминийорганическим сокатализатором. Использование этих высокоактивных каталитических систем позволило создать новые усовершенствованные процессы получения полиэтилена высокой плотности [1]. Среди большого числа новых каталитических систем наиболее активны катализаторы, содержащие в качестве носителя или модифицирующего компонента галогениды и алкилгалогениды магния [2–6]. Резкое увеличение активности происходит в этом случае за счет увеличения числа активных центров [4, 5].

В ряде работ исследована полимеризация пропилена в присутствии нанесенных катализаторов циглеровского типа [7–10], но во всех случаях каталитическая активность и стереоспецифичность была ниже, чем у треххлористого титана. Известны только патентные данные [11] о высокоактивных стереоспецифических катализаторах полимеризации пропилена. Эти катализаторы содержат  $TiCl_4$  или его комплексы с электронодонорными соединениями, нанесенные на хлорид магния.

Настоящая работа посвящена изучению стереоспецифической полимеризации пропилена в присутствии высокоактивных нанесенных титанмагниевых катализаторов и выявлению роли отдельных компонентов этих комплексных катализаторов в регулировании их активности и стереоспецифичности.

В качестве носителя титанмагниевых катализаторов (ТМК) различного состава использовали безводный высокодисперсный хлорид магния с поверхностью 50–60  $m^2/g$ . Катализатор I готовили нанесением  $TiCl_4$  из раствора в гексане на хлорид магния с последующей сушкой в вакууме при комнатной температуре. Ката-

лизаторы II и III готовили смешением твердых соединений титана с хлоридом магния в шаровой планетарной мельнице объемом 150 мл в течение 15 мин. В качестве соединений титана для катализатора II использовали комплекс  $TiCl_4 \cdot C_6H_5COOC_2H_5$ , а для катализатора III —  $\alpha-TiCl_3$ . Катализатор IV — фиолетовая модификация треххлористого титана состава  $\delta TiCl_3 \cdot 0.33AlCl_3$  с поверхностью  $11 m^2/g$ . Комплексы  $TiCl_4 \cdot C_6H_5COOC_2H_5$  готовили взаимодействием  $TiCl_4$  с этилбензоатом D<sub>1</sub> в заданных соотношениях в гексане.

Полимеризацию проводили в автоклаве объемом 200 мл в *n*-гексане при 60° на катализаторах I—III, при 70° на катализаторе IV и давлении пропилена 3 ати. В качестве сокатализаторов использовали  $AlEt_3$ ,  $AlEt_2Cl$  и смесь  $AlEt_3$  с  $n-C_6H_5OC_6H_4COOC_2H_5$  (*n*-метоксиэтилбензоат D<sub>2</sub>). Концентрация катализатора составляла 0,1—0,3 г/л (0,05—0,2 ммоль Ti/л для катализаторов I—III и 1—2 ммоль Ti/л для катализатора IV). Концентрация сокатализаторов  $AlEt_3$  и  $AlEt_2Cl$  20—30 ммоль/л. Концентрация D<sub>2</sub> 1—2 ммоль/л. Полимеризацию проводили в течение 1 часа и прерывали введением смеси изопропилового и метилового спиртов. Активность катализатора рассчитывали по выходу полимера за 1 час.

Изотактичность полипропилена (ПП) определяли как весовой процент фракции, не растворимой в кипящем *n*-гептане, и по ИК-спектрам ПП по соотношению полос 974 и 995  $cm^{-1}$  [12]. ИК-спектры ПП снимали на приборе UR-10. Вязкость ПП измеряли в декалине при 135°; средневесовая молекулярная масса рассчитана из соотношения  $[\eta] = 1,1 \cdot 10^{-4} M_w^{0,80}$  [13].

Рентгенографирование образцов носителя и катализаторов проводили в специальной герметичной кювете с бериллиевым окном толщиной 0,2 мм на приборе ДРОН-1 в отфильтрованном  $Cu K\alpha$ -излучении.

Кинетические кривые полимеризации пропилена в присутствии ТМК I и II (рис. 1, кривые 1, 2) аналогичны по форме кинетическим кривым, наблюдающимся при использовании высокодисперсных образцов треххлористого титана (рис. 1, кривая 3). Во всех случаях наблюдается понижение активности в начальный период полимеризации с последующим установлением стационарной активности. При этом активность ТМК на порядок превышает активность треххлористого титана.

В табл. 1 приведены данные о влиянии состава катализаторов и сокатализаторов на активность, молекулярную массу и изотактичность полипропилена.

Из полученных данных видно, что в присутствии высокоактивного титанмагниевого катализатора I, содержащего в качестве активного компонента  $TiCl_4$ , образуется ПП с существенно более низким содержанием изотактической фракции по сравнению с ПП, полученным на фиолетовом треххлористом титане (табл. 1, опыты 1, 2, 8, 9). Смешение фиолетового треххлористого титана с хлоридом магния (табл. 1, опыт 7) приводит к увеличению активности и понижению стереоспецифичности до уровня, близкого к ТМК I (ср. опыты 2, 7, 9, табл. 1). Использование в качестве

Таблица 1  
Данные о влиянии состава катализаторов на активность и свойства полипропилена

Опыт, №	Катализатор	Сокатализатор	Активность, $\frac{\text{г}}{\text{гTi}\cdot\text{час}}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	Изотактичность, %	
					по экстракции <i>n</i> -гептапном	по данным ИК-спектроскопии
1		$AlEt_2Cl$	6,2	0,6	45	54
2	I. $TiCl_4/MgCl_2$	$AlEt_3$	18,0	0,9	57	65
3	2% Ti	$AlEt_3 + D_2$	3,6	1,95	64	—
4		$AlEt_2Cl$	5,6	0,9	44	68
5	II. $TiCl_4 \cdot D_1/MgCl_2$	$AlEt_3$	13,4	1,7	76	78
6	2,8% Ti	$AlEt_3 + D_2$	6,7	3,1	95	93
7	III. $TiCl_3/MgCl_2$	$AlEt_3$	6,9	—	60	—
8	3,9% Ti	$AlEt_2Cl$	0,5	8,6	95	96
9	IV. $\delta TiCl_3 \cdot 0.33AlCl_3$	$AlEt_3$	1,4	7,4	83	86
10	24% Ti	$AlEt_3 + D_2$	0	—	—	—

активного компонента ТМК вместо  $TiCl_4$  комплекса четыреххлористого титана с этилбензоатом (табл. 1, опыт 5) приводит к некоторому понижению активности и повышению стереоспецифичности катализатора. Дальнейшее увеличение стереоспецифичности ТМК достигается введением в полимеризационную среду *n*-метоксиэтилбензоата (табл. 1, опыты 3, 6). При этом изотактичность ПП, получаемого на титанмагниевом катализаторе II, достигает 93—96%, что близко изотактичности ПП, полученного на катализической системе  $\delta TiCl_3 \cdot 0,33 AlCl_3 - AlEt_2Cl$ .

Активность титанмагниевых катализаторов, так же как и треххлористого титана, увеличивается при переходе от  $AlEt_2Cl$  к  $AlEt_3$ , но если для фиолетового треххлористого титана стереоспецифичность при этом понижается, то для ТМК она увеличивается (табл. 1). Увеличение изотактич-

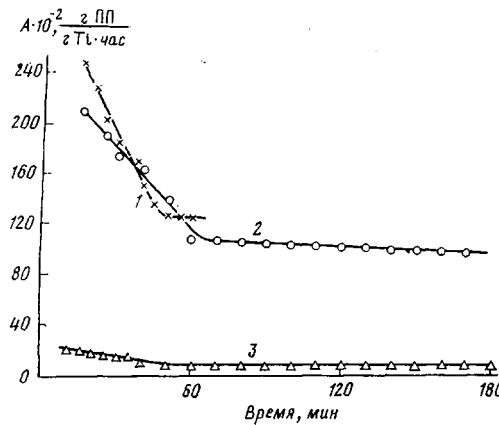


Рис. 1

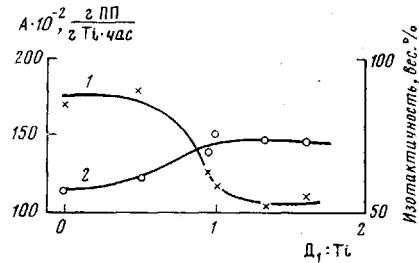


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации пропилена на различных катализаторах; сокатализатор  $AlEt_3$ :  
1 —  $TiCl_4/MgCl_2$ , Ti = 2,1 вес.%, (I); 2 —  $TiCl_4 \cdot C_6H_5COOC_2H_5/MgCl_2$ , Ti = 3 вес.% (II); 3 —  $\delta TiCl_3 \cdot 0,33 AlCl_3$  (IV)

Рис. 2. Зависимость активности катализатора  $A$  (1) и изотактичности ПП (2) при полимеризации пропилена на катализаторе II от мольного состава комплекса  $TiCl_4 \cdot n-C_6H_5COOC_2H_5$ . Содержание титана в катализаторе 2,8—3 вес.%, сокатализатор  $AlEt_3$

ности ПП при переходе от  $AlEt_2Cl$  к  $AlEt_3$  наблюдали ранее при использовании катализаторов на основе  $TiCl_4$  и  $\beta-TiCl_3$  [14, 15].

В присутствии ТМК образуется ПП с более низкой ММ, чем при использовании треххлористого титана. Введение в состав ТМК этилбензоата и добавление в реакционную среду *n*-метоксиэтилбензоата приводит наряду с повышением стереоспецифичности к увеличению ММ, но даже для наиболее стереоспецифического ТМК (опыт 6, табл. 1) ММ полипропилена ниже, чем у ПП, получаемого на треххлористом титане (табл. 1, опыты 6, 8, 9). Молекулярная масса ПП, получаемого на ТМК, возрастает также при использовании  $AlEt_3$  вместо  $AlEt_2Cl$ . Низкая молекулярная масса ПП является, по-видимому, причиной заниженного значения изотактичности, определенной методом экстракции, по сравнению с ИК-спектральным методом для некоторых образцов ПП, полученных на ТМК (табл. 1, опыты 1, 2, 4).

В табл. 2 приведены свойства отдельных фракций образцов полипропилена, полученных на катализаторах различного состава. Растворимые в кипящем *n*-гептане фракции образцов ПП, получаемого на ТМК, имеют сравнительно высокую изотактичность (~50%). Изотактические фракции ПП, полученного на ТМК, имеют более низкую ММ, чем изотактическая фракция ПП, полученного на треххлористом титане.

Таблица 2

**Результаты фракционирования полипропилена  
(Сокатализатор  $\text{AlEt}_3$ , 0,25 ммоль/л)**

Опыт, №	Катализатор	Фракция, растворимая в кипящем эфире			Фракция, растворимая в кипящем $\text{n}$ -гептане			Фракция, не растворимая в кипящем $\text{n}$ -геп- тане	
		вес. %	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	изотактичность *	вес. %	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	изотактичность *	вес. %	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$
1	I	32	0,03	0	36	0,11	50	32,0	2,4
2	II	48	0,03	0	22	0,46	50	60,0	2,8
3	IV	13	0,30	—	8,5	0,85	—	78,5	8,6

\* Определена по данным ИК-спектроскопии.

Таблица 3

**Влияние температуры прогревания титанмагниевых катализаторов  
на их физические свойства, состав, активность и изотактичность ПП  
(Сокатализатор  $\text{AlEt}_3$ )**

Опыт, №	Катализатор	Темпера- тура про- гревания катализа- тора, °C	Содер- жание Ti, вес. %	Поверх- ность катализа- тора, $\text{m}^2/\text{г}$	Размер о.к.р. Å		Активность		Изотак- тичность, вес. %
					(1 1 0)	(0 0 1)	г ПП	кг ПП	
					г Кат. ·час	г Ti. ·час			
1	$\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$	40	2,1	52,3	—	—	354	17,1	57
2		100	1,1	59,0	—	—	245	23,2	67
3		200	1,0	57,0	—	—	0	0	—
4	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{D}_1/\text{MgCl}_2$	40	2,6	3,0	170	40	365	14,0	77
5		100	1,8	0,9	165	35	320	17,7	87
6		150	1,2	1,0	175	40	90	7,5	72

Для ТМК II, позволяющего получать ПП с высокой изотактичностью, более детально изучено влияние состава катализатора на активность и стереоспецифичность. На рис. 2 представлены данные о влиянии состава комплекса  $\text{TiCl}_4$  с этилбензоатом на активность и стереоспецифичность катализатора. Для приготовления этих катализаторов использованы комплексы, содержащие  $\text{TiCl}_4$  и этилбензоат в различных соотношениях. При увеличении соотношения этилбензоата к  $\text{TiCl}_4$  до 1 активность понижается, а стереоспецифичность растет. При дальнейшем увеличении содержания этилбензоата каталитические свойства не меняются. Близкий характер имеют зависимости активности и стереоспецифичности катализатора от концентрации  $n$ -метоксиэтилбензоата в реакционной среде (рис. 3). Увеличение стереоспецифичности наблюдается при  $D_2/\text{Ti} > 5$  и  $D_2/\text{Al} > 0,05$ . Дальнейшее увеличение концентрации  $n$ -метоксиэтилбензоата не меняет изотактичность полипропилена, но приводит к понижению активности катализатора. Данные о влиянии содержания титана в катализаторе на активность и стереоспецифичность при использовании комплекса  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{D}_1$  постоянного состава приведены на рис. 4. Активность на единицу массы титана не меняется при повышении содержания титана до 3%, а при дальнейшем увеличении понижается. Изотактичность ПП не зависит от содержания титана.

Количество титана в ТМК I и II понижается при их прогревании в вакууме при 100° (табл. 3), причем изотактичность ПП увеличивается.

Дальнейшее прогревание катализатора I до 200° и катализатора II при 150° приводит к их дезактивации, величина поверхности и содержание титана при этом практически не меняется. Аналогичные данные о влиянии прогревания ТМК I на содержание титана и активность при полимеризации этилена приведены в работе [16].

Использованные в настоящей работе в качестве носителя высокодисперсные образцы безводного хлорида магния характеризуются разупорядоченной кристаллической структурой. На рентгенограммах выделяются только два размытых дифракционных максимума (110) и (001), по полуширине которых оценивается размер областей когерентного рассеяния (о.к.р.) в плоскости сетки слоевой структуры (направление 110) и по высоте пакета упорядоченных слоев [Cl—Mg—Cl] (направление 001) [16]. При взаимодействии носителя с комплексом  $TiCl_4 \cdot D_1$  и  $\alpha\text{-TiCl}_3$  наблюда-

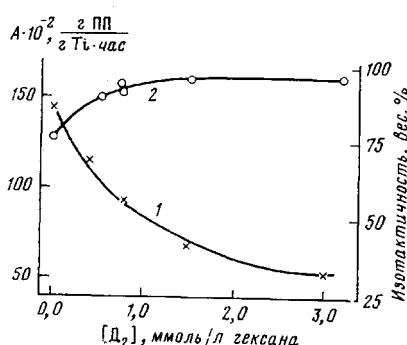


Рис. 3

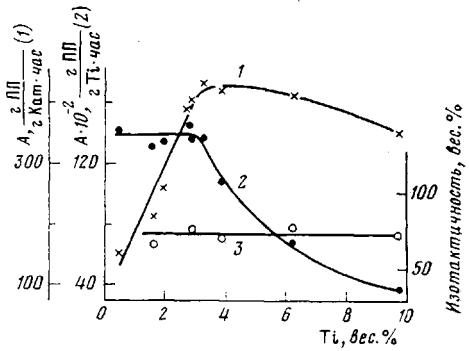


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость активности катализатора A (1) и стереоспецифичности (2) катализатора II от концентрации  $D_2$  в полимеризационной среде; содержание титана в катализаторе 3 вес. %, сокатализатор  $AlEt_3$

Рис. 4. Зависимость активности катализатора A (1, 2) и изотактичности ПП (3) для катализатора II от содержания в нем титана

ется некоторое упорядочение структуры, проявляющееся в увеличении размеров о.к.р. в направлениях (110) и (001) (табл. 4).

Как показано при исследовании ТМК рентгенографическим методом в работе [16], прочное связывание  $TiCl_4$  происходит при его взаимодействии с безводным хлоридом магния, имеющим высокую степень разупорядоченности кристаллической структуры. При этом предполагается, что

Таблица 4

Данные о структуре носителя и катализаторов

Опыт, №	Катализатор	Содержание титана, вес. %	Размеры о.к.р., Å	
			(0 0 1)	(1 1 0)
1	$MgCl_2$	—	<20	130
2	$TiCl_4/MgCl_2$	2,1	40	170
3	$TiCl_4 \cdot D_1/MgCl_2$	3	40	175
4	$TiCl_3/MgCl_2$	3,9	40	170

хлорид титана внедряется в дефектные (рентгеноаморфные) области кристаллитов  $MgCl_2$ , что приводит к некоторому упорядочению его структуры. Аналогичные данные получены и в настоящей работе (табл. 4) при использовании соединений титана разного состава. «Структурное» связы-

вание  $TiCl_4$  в решетке хлорида магния приводит к резкому увеличению числа активных центров [4, 5] и некоторому повышению стереоспецифичности катализатора (до 50–60%) по сравнению с наблюдавшейся для циглеровских систем на основе  $TiCl_4$  и  $\beta\text{-TiCl}_5$ , стереоспецифичность которых составляет 40–50% [14, 15]. Повышение стереоспецифичности растворимых комплексов титана при нанесении  $Ti(O\text{C}_3\text{H}_7)_4$  на  $\text{CoCl}_2$  впервые отмечено Натта [14]. Отметим, что слоевые структуры  $MgCl_2$  и  $\text{CoCl}_2$  близки между собой и подобны структуре фиолетового треххлористого титана.

Как видно из сравнения свойств ТМК I и III, их стереоспецифичность не зависит от степени окисления иона титана в исходном катализаторе (табл. 1, опыты 2, 7). По-видимому, состав активных центров, формирующихся в процессе взаимодействия исходного катализатора с алюминийорганическим соединением в полимеризационной среде в конечном счете оказывается близким для ТМК I и III (алкилированное соединение  $Ti^{3+}$ , стабилизированное в решетке  $MgCl_2$ ), что и определяет близость их катализитических свойств.

Результаты, полученные при полимеризации этилена на ТМК аналогичного состава показывают, что их высокая активность определяется резким увеличением числа активных центров [4, 5]. При этом, судя по полученным в настоящей работе данным, на поверхности ТМК имеется набор активных центров различной стереоспецифичности, соотношение между которыми можно регулировать изменением условий приготовления катализаторов, их состава и условий полимеризации. Наблюдаемое повышение стереоспецифичности при прогревании ТМК происходит, очевидно, за счет снижения числа атактических центров в результате удаления более слабо связанных соединений титана (табл. 4). Влияние добавок этилбензоата и *n*-метоксиэтилбензоата на активность и стереоспецифичность ТМК (рис. 2 и 3) можно объяснить в рамках известных представлений [17, 18] об избирательности дезактивации более доступных нестереоспецифичных активных центров на поверхности хлоридов титана при адсорбции ряда электронодонорных соединений. При использовании комплекса  $TiCl_4$  с этилбензоатом в процессе взаимодействия комплекса с носителем, по-видимому, происходит перераспределение этилбензоата между хлоридом титана и хлоридом магния. При этом часть ионов титана остается закомплексованной этилбензоатом и не принимает участия в образовании активных центров. Следует отметить, что комплекс  $TiCl_4 \cdot C_6H_5COOC_2H_5$  неактивен в полимеризации пропилена и проявляет активность только после нанесения его на хлорид магния. Повышение стереоспецифичности и уменьшение активности ТМК при введении *n*-метоксиэтилбензоата в полимеризационную среду также обусловлено, вероятно, его преимущественной адсорбцией на нестереоспецифических активных центрах, образовавшихся при взаимодействии катализатора с алюминийорганическим соединением. Концентрация *n*-метоксиэтилбензоата существенно ниже концентрации триэтилалюминия, и поэтому наблюдаемый катализитический эффект не может быть объяснен взаимодействием этих двух соединений.

Полученные данные показывают, что при взаимодействии хлорида титана с безводным высокодисперсным хлоридом магния могут быть получены высокоактивные катализаторы полимеризации пропилена, стереоспецифичность которых регулируется в широких пределах за счет изменения состава твердого катализатора и природы алюминийорганического сополикатализатора. Введение электронодонорных соединений в состав катализатора и полимеризационную среду позволяет увеличить стереоспецифичность ТМК до уровня катализатора  $\delta\text{TiCl}_3 \cdot 0,33\text{AlCl}_3 - \text{AlEt}_2\text{Cl}$  с сохранением повышенной активности.

Авторы благодарны Г. Д. Букатову за участие в обсуждении результатов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hydrocarbon Process, 54, 183, 1975.
  2. P. Gally, E. Susa, G. DiDrusco, Пат. ФРГ, 2 000 585, 2 000 568; Chem. Abstrs., 73, 56566p, 56567, 1970.
  3. R. H. Haward, A. N. Roper, K. L. Fletcher, Polymer, 14, 365, 1973.
  4. D. G. Boucher, J. W. Parsons, K. N. Haward, Makromolek. Chem., 175, 3461, 1974.
  5. V. A. Zakharov, N. B. Chumaevskii, S. I. Makhtarulin, G. D. Bulatov, Yu. I. Ermakov, Reakt. Kinet. Catal. Lett., 2, 329, 1975.
  6. V. A. Zakharov, S. I. Makhtarulin, Yu. I. Ermakov, React. Kinet. Catal. Lett., 9, 137, 1978.
  7. W. A. Hewett, J. Polymer Sci., B3, 855, 1965.
  8. K. Soga, M. Akiyoshi, T. Kagiya, Chem. Letters, 1973, № 8, 833.
  9. K. Soga, S. Katano, Y. Akimoto, T. Kagiya, Polymer J., 5, 365, 1975.
  10. S. C. W. Chien, J. T. T. Hsieh, in Coordination Polymerization, ed. by S.C.W. Chien, N. Y., 1975, стр. 305.
  11. U. Giannipi, A. Cassata, P. Longi, R. Mazzochi, Ger. Offen, 2 230 728, 2 230 752; Chem. Abstrs., 78, 98293t, 98295h, 1973.
  12. J. P. Luongo, J. Appl. Polymer Sci., 3, 302, 1960.
  13. J. B. Kinsinger, R. F. Hughes, J. Phys. Chem., 63, 2002, 1959.
  14. G. Natta, J. Polymer Sci., 34, 21, 1959.
  15. A. A. Коротков, Ли-Цзун-Чан, Высокомолек. соед., 3, 686, 1961.
  16. S. I. Makhtarulin, E. M. Moroz, E. E. Vermel, V. A. Zakharov, Reac. Kinet. Catal. Lett., 9, 269, 1978.
  17. J. Boor, J. Polymer Sci., B3, 7, 1965.
  18. V. A. Zakharov, G. D. Bulatov, Yu. I. Ermakov. Makromolek. Chem., 176, 1959, 1975.
- 

## POLYMERIZATION OF PROPYLENE ON THE HIGH ACTIVE TITANIUM-MAGNESIUM CATALYSTS

*Vermel' E. E., Zakharov V. A., Bukatova Z. K., Shkurina G. P.,  
Etchevskaya L. G., Moroz E. M., Sudakova S. V.*

### S u m m a r y

The influence of the composition of the high active titanium-magnesium catalysts obtained by the interaction of  $TiCl_4$ ,  $TiCl_3$  and  $TiCl_4 \cdot nC_6H_5COOC_2H_5$  complex with dry high-dispersed  $MgCl_2$  on the activity and stereoselectivity in the polymerization of propylene has been studied. The isotacticity of polypropylene is increased by using of  $TiCl_4 \cdot C_6H_5COOC_2H_5$  complex, heating of titanium-magnesium catalyst, change of  $AlEt_2Cl$  coinitiator by  $AlEt_3$  and by the introduction of *n*-methoxiethyl benzoate into reaction medium. The variation of these factors permits to increase the isotacticity of polypropylene from 40 bis 95% keeping high activity which is much higher than the activity of  $\delta TiCl_3 \cdot 0.33 AlCl_3$  catalyst. With titanium-magnesium catalysts polypropylene having lower molecular mass is formed. The structure and the substructure of titanium-magnesium catalysts are studied and the composition of active component and the causes of the change of catalytic properties are proposed.

---