

УДК 541(64+128):547.313.2

ГЕЛЬ-ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ  
КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

*Кабанов В. А., Сметаник В. И., Попов В. Г.,  
Мартынова М. А., Ульянова М. В.*

Предложены гель-иммобилизованные металлокомплексные катализитические системы, которые можно рассматривать как представители нового поколения комплексных катализаторов на носителях. Сформулированы принципы конструирования таких катализитических систем. Исследована полимеризация этилена на них в интервале температур 20–200°. Показано, что скорость полимеризации этилена и молекулярные характеристики образующегося ПЭ зависят от природы полимера-носителя, комплексообразователя, соединения переходного металла, сокатализатора, а также от густоты сетки набухшего геля катализатора.

По мере накопления знаний в области металлокомплексного катализа становилось очевидным, что классические катализаторы первого поколения (катализаторы Циглера — Натта), открывшие в свое время новую эру в химии полимеризационных процессов, все же не свободны от ряда недостатков, осложняющих их практическое применение. Сюда прежде всего следует отнести недостаточную стабильность, особенно при повышенных температурах, образование наряду с основными побочными активными центрами, катализирующих нежелательные побочные реакции, трудность удаления катализатора из полученных полимерных продуктов и невозможность его регенерации и повторного использования.

Примерно с начала 70-х годов усилия исследователей обращены на преодоление некоторых из этих трудностей путем фиксации комплексов переходных металлов на поверхности твердых неорганических или полимерных сорбентов. В результате были разработаны металлокомплексные катализитические системы второго поколения, обладающие более высокой удельной активностью и стабильностью [1]. Однако следует отметить, что катализаторы Циглера — Натта, нанесенные на обычные твердые сорбенты, сразу наследуют ряд общих недостатков, органически присущих классическим гетерогенным катализитическим системам. Для достижения значительной удельной активности естественно необходима значительная удельная поверхность контакта мономера с адсорбированными катализитическими центрами. Этого можно достичь либо тонким диспергированием, либо созданием высокоразвитой системы пор в гранулах носителя. В первом варианте тонкодисперсные частицы катализитической системы практически невозможно удалить из образовавшегося полимера. Поэтому катализаторы, нанесенные на тонкодиспергированный носитель, применимы только при достаточно высоких удельных выходах полимера или в иных случаях, когда содержанием соответствующих примесей в конечном полимерном материале можно пренебречь. Во втором варианте увеличение внутренней поверхности путем создания высокой пористости лимитируется снижением прочности гранул. Кроме того, известно, что даже достаточно механически прочные в исходном состоянии гетерогенные контактные катализаторы хрупко разрушаются и измельчаются в ходе эксплуатации, например в результате внутренних перегревов.

Недавно [2–4] мы предложили катализитические системы нового типа, в известной мере свободные от отмеченных выше недостатков комплексных металлоорганических катализаторов первого и второго поколений. Такая система в рабочем состоянии представляет собой особым образом сконструированный полимерный композит, набухший в реакционной среде (гель) и потому проницаемый для реагентов и растворимых продуктов реакции, в котором иммобилизованы комплексы переходного металла. Реакция протекает во всем объеме набухших частиц катализатора, а не только на поверхности. Следовательно, продуктивность использования активных центров здесь столь же высока, как в гомогенном катализе, хотя катализитическая система в целом может быть оформлена в виде совокупности макроскопических тел (гранул, ламелл, пленок и т. п.) и использована подобно обычному гетерогенному контакту.

В настоящей работе изложены общие принципы конструирования гель-иммобилизованных катализитических систем и описаны некоторые особенности полимеризации этилена на этих системах.

Общие принципы синтеза указанных катализитических систем диктуются необходимостью придать катализатору следующие основные свойства.

1. Катализатор должен представлять собой определенным образом сформированные частицы отдельной фазы, не растворимые, но достаточно хорошо набухающие в реакционной среде, т. е. проницаемые для молекул субстрата и растворителя.

2. Продукты реакции должны легко диффундировать в фазе катализатора и переходить из нее в раствор, освобождая место для новых порций субстрата.

3. Частицы катализатора в рабочем состоянии должны быть механически прочными, эластичными и морфологически устойчивыми, чтобы не дробиться и не слипаться в ходе процесса.

4. Катализитические центры должны быть достаточно равномерно распределены по всему объему катализитической системы и достаточноочноочно скреплены с цепями полимера-носителя, чтобы не вымываться потоками реагентов.

Совокупность перечисленных требований налагает определенные ограничения на состав и строение полимера-носителя.

Очевидно, что обычные гомополимеры, координационно-связывающие ионы переходных металлов, для этой цели не пригодны: соответствующие полимерные комплексы как правило нерастворимы и не набухают. На первый взгляд простейшее решение могло бы заключаться в синтезе обычного статистического сополимера, в макромолекулах которого звенья, способные образовывать комплексы с соединениями переходных металлов, разбавлены инертными звеньями, обладающими лишь средством к растворителю и субстрату. Однако легко убедиться, что и такие сополимеры практически не могут служить носителями для создания катализитических систем с заданными выше свойствами. Уже при содержании статистически распределенных звеньев  $\sim 10$  мол. % после насыщения ионами переходного металла система в целом также утрачивает способность к набуханию из-за увеличения жесткости и спивания макромолекул комплексантными мостиками. Следовательно, гомополимеры и статистические сополимеры, как и неорганические сорбенты, фактически пригодны лишь для получения упомянутых катализитических систем второго поколения.

Иной ситуации следует ожидать при использовании в качестве носителей блок- или привитых сополимеров. Известно, что уже на стадии синтеза блочных или привитых макромолекул несовместимость или ограниченная совместимость молекулярных цепей, различающихся химическим составом или строением, приводят к их микросегрегации (микрорасслаиванию). Макроскопического расслаивания не происходит: ему препятствуют химические связи между разнородными цепями. В результате тела, построенные из блок- и привитых сополимеров, представляют собой микро-

гетерогенные мозаичные системы, в которых один из компонентов диспергирован в среде другого и образует домены определенных размеров и формы. Обычно размеры доменов могут быть заданы в интервале  $10\text{--}10^3$  Å. Существенно, что таким телам легко придать морфологическую стабильность путем создания в них трехмерной вулканизационной сетки. Тогда набухание их в растворителе происходит лишь за счет обратимой афинной деформации химически стабилизированной мозаичной структуры. Для синтеза оптимального носителя один из макромолекулярных компонентов блок- или привитого сополимера (тот, что образует домены) нужно выбрать так, чтобы он был способен достаточно прочно связывать атомы переходного металла. Ему отводится роль полимерного лиганда. Другой (основы), образующий высокомолекулярную дисперсионную среду и инертный в отношении переходного металла, должен быть способен набухать в реакционном растворе. После обработки такого комбинированного носителя растворимым соединением переходного металла последний самопроизвольно фиксируется в доменах полимерного лиганда и сохраняющиеся при этом химически незатронутыми инертные набухающие прослойки основы могут служить для транспорта реагентов и продуктов реакции в объеме каталитической системы. Из сказанного следует, что уже на стадии синтеза полимерного носителя фактически закладывается структура и морфология каталитической системы в целом, в значительной мере определяющая ее эксплуатационные свойства.

**Полимеризация этилена на гель-иммобилизованной каталитической системе.** В качестве полимера-основы для синтеза катализаторов, использованных в описываемых здесь опытах, был выбран этилен-пропиленовый каучук — тройной сополимер этилена, пропилена и несопряженного диена (СКЭПТ). К нему в качестве полимерных лигандов по радикальному механизму прививали 1,2-полибутадиен (ПБ), поли-4-винилпиридин (ПВП), полияцетиловый спирт (ПАС) или полиметакриловую кислоту (ПМАК). Прививку осуществляли в 5–10%-ном растворе СКЭПТ в гептане, содержащем рассчитанное количество винилового мономера (5–40% по отношению к СКЭПТ). Полученные продукты высушивали, а затем подвергали формированию и вулканизации. Готовый носитель помещали в гептан, в набухшем состоянии обрабатывали растворимыми соединениями титана или ванадия и выдерживали при комнатной температуре в течение 8–24 час. Для синтеза титан-магниевых катализаторов носитель, содержащий ПАС или ПМАК, предварительно обрабатывали в эфире раствором реактива Гриньяра\*. Образовавшиеся комплексы тщательно промывали гептаном для удаления соединений металлов, не поглощенных доменами полимерного лиганда. Металлокомплексные центры в набухших частицах катализатора активировали путем обработки растворами алюминийорганических соединений.

Полимеризацию этилена на гель-иммобилизованной каталитической системе проводили в реакторах периодического действия (из стекла или нержавеющей стали) емкостью  $40\text{--}80$  см<sup>3</sup>, снабженных магнитной мешалкой. В реактор в токе очищенного аргона загружали 0,05–0,5 г нарезанных из пленки толщиной 0,1–0,2 мм высущенных частиц катализатора размером 1–2 мм, заливали 10–40 мл очищенного, хранящегося под давлением аргона (0,5 атм) растворителя (гептан, хлорбензол) и рассчитанное количество раствора алюминийорганического соединения в гептане. Реактор закрывали, частицам катализатора давали набухнуть в растворителе в течение 1 часа при комнатной температуре, включали обогрев термостата, доводили температуру до заданного значения и подавали этилен. Давление в системе поддерживали постоянным с помощью регулятора давления, скорость полимеризации определяли по скорости падения давления в мерной термостатируемой емкости. Характеристическую вязкость полученного ПЭ измеряли в декалине при 135°.

Все катализаторы, синтезированные как описано выше, проявляют устойчивую и воспроизводимую каталитическую активность при полимеризации этилена в широком интервале температур (рис. 1 и 2).

Если реакцию вести при температуре ниже температуры плавления ПЭ, то полимер в виде микрогетерогенных включений образуется внутри час-

\* Далее носители обозначаются путем комбинирования сокращенных обозначений полимера-основы и привитых полимерных лигандов. Для сокращенного обозначения гель-иммобилизованных каталитических систем в целом к обозначению соответствующего носителя добавляются химические формулы соединений металлов в последовательности их нанесения.

тиц катализатора. По мере накопления полимера частицы увеличиваются в размере, но не разрушаются благодаря значительному запасу эластичности. Таким путем в них можно накопить  $\sim 10$ – $20$  г ПЭ/г катализатора.

Для извлечения образовавшегося ПЭ из гранул катализатора их достаточно нагреть в растворителе до  $140$ – $200$  $^{\circ}$ . Полимер диффундирует в рас-

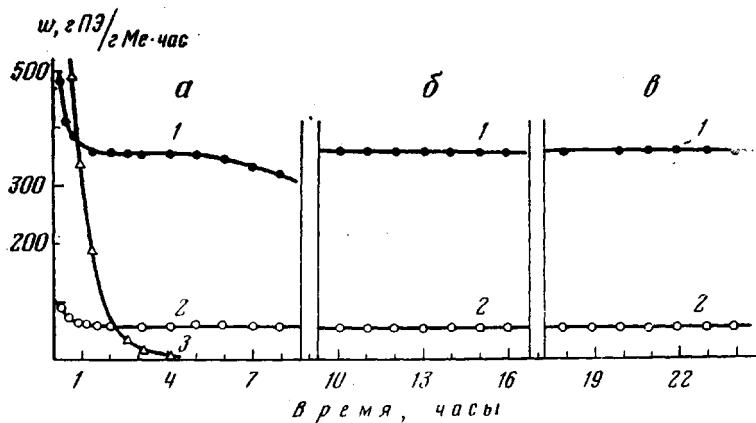


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации этилена от времени на различных катализитических системах до экстракции (а) после первой (б) и второй экстракции (в)

1 — СКЭПТ — ПВП —  $VCl_4$  —  $AlR_3$ ; 2 — СКЭПТ — ПВП —  $TiCl_4$  —  $AlR_3$ ; 3 — этилпиридин —  $VCl_4$  —  $AlR_3$ . Условия полимеризации: давление 3 атм,  $40^{\circ}$ , растворитель  $n$ -гептан,  $[Al] : [Me] = 10$

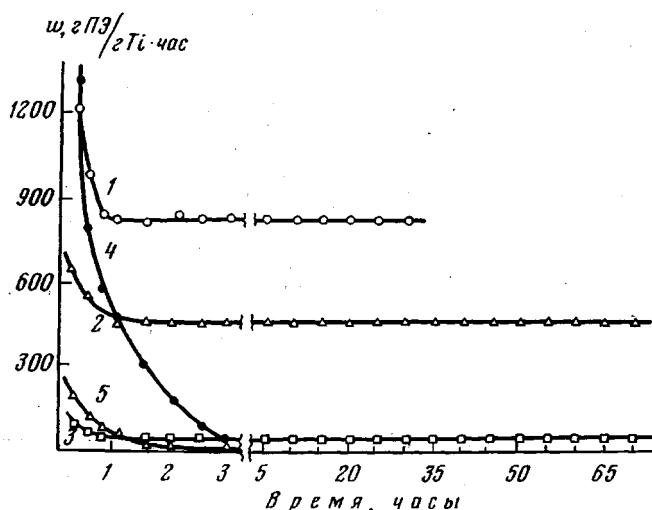


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации этилена от времени на различных катализитических системах

1 — СКЭПТ — ПБ — ПМАК —  $RMgX$  —  $TiCl_4$  —  $AlR_3$ ; 2 — СКЭПТ — ПАС —  $RMgX$  —  $TiCl_4$  —  $AlR_3Cl$ ; 3 — СКЭПТ — ПВП —  $TiCl_4$  —  $AlR_3$ ; 4 —  $ROH$  —  $RMgX$  —  $TiCl_4$  —  $AlR_3Cl$ ; 5 — этилпиридин —  $TiCl_4$  —  $AlR_3$ . Условия полимеризации: давление 10 атм,  $145^{\circ}$ , растворитель  $n$ -гептан,  $[Al] : [Ti] = 10$

творт, а гранулы принимают прежние размеры и форму. Существенно, что переходящий в раствор полимер свободен от примесей переходных металлов. При такой обработке иммобилизованные комплексы отнюдь не теряют каталитической активности. После охлаждения системы до исходной температуры в освобожденных частицах катализатора полимеризация возобновляется с прежней стационарной скоростью (рис. 1). Существенно подчеркнуть, что последнее характерно не только для титановых, но и для

ванадиевых гель-иммобилизованных катализитических систем (известно, что катализитические комплексы ванадия обычно наименее стабильны). Молекулярная масса (характеристическая вязкость) ПЭ, образующегося на участке постоянной скорости и периодически извлекаемого из гранул горячим растворителем, не зависит от продолжительности полимеризации (рис. 3, кривые 1, 2). Если реакцию вести при температурах выше температуры плавления ПЭ ( $140\text{--}200^\circ$ ), то образующийся полимер непрерывно диффундирует из гранул и переходит в раствор свободным от примесей

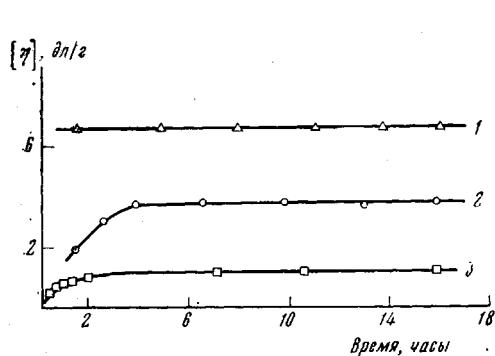


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости ПЭ от времени полимеризации этилена

1 — СКЭПТ — ПМАК —  $\text{TiCl}_4$  —  $\text{AlR}_3$ ; 2 — СКЭПТ — ПВП —  $\text{TiCl}_4$  —  $\text{AlR}_3$ ; 3 — СКЭПТ — ПБ — ПМАК —  $\text{RMgX}$  —  $\text{TiCl}_4$  —  $\text{AlR}_3$ . Условия полимеризации: давление 2 (1), 6 (2) и 10 ати (3), температура  $20^\circ$  (1),  $40^\circ$  (2) и  $145^\circ$  (3); стационарная скорость 450 (1), 45 (2) и 880 г ПЭ/2 ч (3), растворитель *n*-гептан,  $[\text{Al}]:[\text{Ti}] = 10$

Рис. 4. Влияние соотношения  $[\text{Al}]:[\text{Ti}]$  на стационарную скорость полимеризации этилена

1 — СКЭПТ — ПБ — ПМАК —  $\text{RMgX}$  —  $\text{TiCl}_4$  —  $\text{AlR}_3$ ; 2 — СКЭПТ — ПБ — ПМАК —  $\text{RMgX}$  —  $\text{TiCl}_4$  —  $\text{AlR}_2\text{Cl}$ ; 3 — СКЭПТ — ПМАК —  $\text{RMgX}$  —  $\text{TiCl}_4$  —  $\text{AlR}_3$ ; 4 — СКЭПТ — ПБ —  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  —  $\text{AlR}_2\text{Cl}$ . Условия полимеризации: давление 10 (1, 2) и 3 ати (3, 4), температура  $160^\circ$  (1, 2) и  $40^\circ$  (3, 4), растворитель *n*-гептан

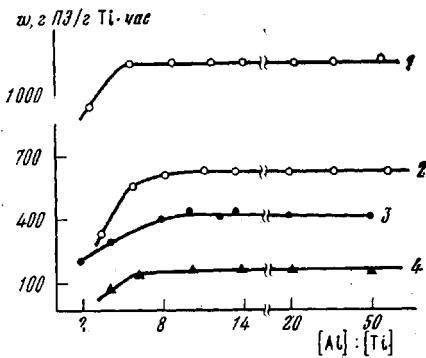


Рис. 4

соединений переходного металла. Все исследованные катализитические системы на основе соединений титана десятки часов стабильно работают при температурах  $140\text{--}200^\circ$  (рис. 2, кривые 1—3). За время проведения опыта не наблюдалось даже тенденции к снижению скорости реакции. В тех же условиях аналогичные низкомолекулярные катализитические комплексы быстро дезактивируются (рис. 2, кривые 4, 5). После установления стационарной скорости полимеризации этилена и стационарной степени набухания частиц катализатора молекулярная масса ПЭ, диффундирующую в окружающий раствор, перестает зависеть от продолжительности полимеризации (рис. 3, кривая 3). Иными словами, катализитические комплексы, работающие в стационарном режиме, непрерывно продуцируют макромолекулы определенной средней длины, т. е. среднее время образования одной материальной цепи оказывается гораздо меньше времени наблюдения.

Катализитическую активность гель-иммобилизированной катализитической системы можно регулировать, варьируя природу привитого полимерного комплексообразователя, соединения переходного металла и сокатализатора (алюминийорганического соединения). В табл. 1 приведены некоторые данные, демонстрирующие влияние указанных факторов на стационарную скорость полимеризации этилена.

При невысоких температурах катализатор на основе комплексов ванадия активнее титановых катализитических систем, однако последние более стабильны и могут длительно работать выше температуры плавления ПЭ.

Таблица 4

Стационарные скорости полимеризации этилена на различных гель-иммобилизованных катализитических системах

Катализатор полимер-носитель *	Соединение переходного металла Me	Соката- лизатор	[Al] : [Me]	Стационарная ско- рость полимериза- ции $\text{g ПЭ/g Me\cdot час}$	
				при 40° и 3 ати	при 145° и 10 ати
СКЭПТ – ПВП (10)	TiCl <sub>4</sub>	AlR <sub>3</sub>	5	45	45
То же	VCl <sub>4</sub>	»	5	380	Не идет
»	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	»	5	30	»
СКЭПТ – ПБ	TiCl <sub>4</sub>	»	15	170	120
»	VO(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	»	15	240	Не идет
СКЭПТ – ПАС	TiCl <sub>4</sub>	»	5	90	150
»	»	AlR <sub>2</sub> Cl	5	80	100
СКЭПТ – ПМАК (10)	»	AlR <sub>3</sub>	10	130	150
»	»	AlR <sub>2</sub> Cl	10	100	120
СКЭПТ – ПАС (10) – AlR <sub>3</sub>	»	AlR <sub>3</sub>	5	140	180
»	»	AlR <sub>2</sub> Cl	5	110	150
СКЭПТ – ПАС (10) – RMgX	»	AlR <sub>3</sub>	10	5000	500
СКЭПТ – ПБ – ПМАК (10) – RMgX	»	AlR <sub>2</sub> Cl	10	—	770
»	»	AlR <sub>3</sub>	10	—	1150

\* Цифры в скобках указывают содержание (вес.%) привитого полимерного комплексобразователя.

Таблица 2

Характеристические вязкости ПЭ, полученных на гель-иммобилизованных катализитических системах и на их ненабухающих гетерогенных аналогах  
(Давление 10 ати, температура 145°, сокатализатор AlR<sub>2</sub>Cl, [Al] : [Ti]=10)

Катализатор *	Растворитель	Степень набухания, г/г носителя		[η], дЛ/г
		в использо- ванном ра- створителе	в гептане	
ПС – RMgX – TiCl <sub>4</sub>	Гептан	Не набухает	—	4,3
ПАС – RMgX – TiCl <sub>4</sub>	»	Не набухает	—	5,6
СКЭПТ – ПАС – RMgX – TiCl <sub>4</sub>	»	4,8	4,8	2,2
СКЭПТ – ПБ – ПАС – RMgX – TiCl <sub>4</sub>	»	4,9	4,9	3,4
МК – 3RMgX – TiCl <sub>4</sub>	»	Не набухает	—	4,1
ПМАК – 3RMgX – TiCl <sub>4</sub>	»	Не набухает	—	4,5
СКЭПТ – ПМАК – 3RMgX – TiCl <sub>4</sub>	»	4,5	4,5	1,5
СКЭПТ – ПБ – ПМАК – 3RMgX – TiCl <sub>4</sub>	»	4,4	4,4	2,8
То же	Толуол	2,4	1,6	0,4
»	»	11,7	8,0	1,8
»	Хлорбензол	3,1	1,6	0,5
»	»	15,4	8,0	2,1

\* ПС – пропиловый спирт; \*\* МК – изомасляная кислота.

Известно, что для эффективной работы катализаторов полимеризации этилена, используемых сегодня в промышленности, необходимо применение 50–100-кратного избытка алюминийорганического сокатализатора. Гель-иммобилизованные катализитические системы выгодно отличаются от них, так как эффективно работают даже при относительно низких мольных отношениях алюминий : переходный металл. На рис. 4 приведены зависимости стационарной скорости полимеризации этилена на различных иммобилизованных комплексах от соотношения алюминий : титан. Скорость полимеризации увеличивается с ростом этого соотношения лишь в относительно небольших пределах и практически перестает зависеть от него уже при значениях, равных ~10.

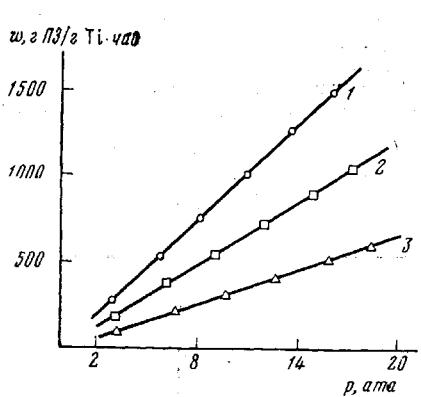


Рис. 5

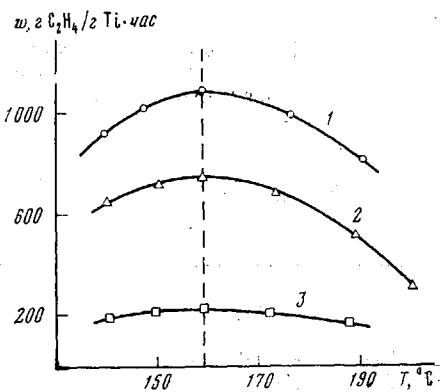


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации этилена от давления  
1 — СКЭПТ — ПВ — ПМАК — RMgX — TiCl<sub>4</sub>; 2 — СКЭПТ — ПАС — RMgX — TiCl<sub>4</sub>; 3 — СКЭПТ — ПМАК — AlR<sub>3</sub> — TiCl<sub>4</sub>. Условия полимеризации: 140°, растворитель *n*-гептан, сокаталлизатор AlR<sub>2</sub>Cl, [Al] : [Ti] = 10

Рис. 6. Влияние температуры на скорость полимеризации этилена при одинаковой концентрации мономера в зоне реакции (0,25 моль/л)

1 — СКЭПТ — ПВ — ПМАК — RMgX — TiCl<sub>4</sub> — AlR<sub>3</sub>; 2 — СКЭПТ — ПАС — RMgX — TiCl<sub>4</sub> — AlR<sub>2</sub>Cl; 3 — СКЭПТ — ПАС — TiCl<sub>4</sub> — AlR<sub>2</sub>Cl. Растворитель *n*-гептан, [Al] : [Ti] = 10

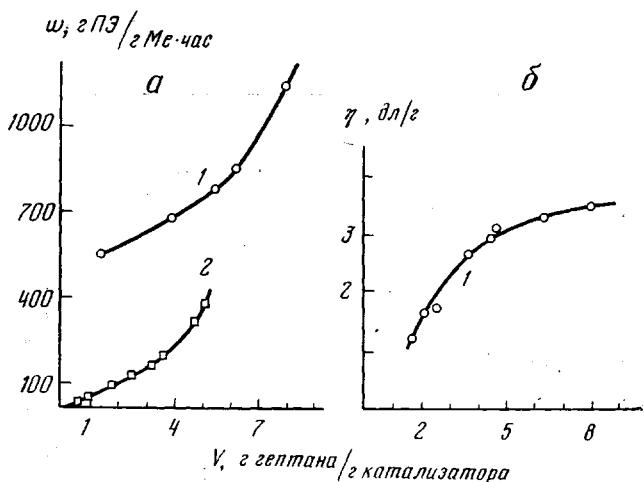


Рис. 7. Влияние степени набухания катализатора *v* на скорость полимеризации (а) и характеристическую вязкость ПЭ (б)

1 — СКЭПТ — ПВ — ПМАК — RMgX — AlR<sub>2</sub>Cl, давление 10 атм, 140°; 2 — СКЭПТ — ПВ — VCl<sub>4</sub> — AlR<sub>3</sub>, давление 3 атм, 40°. Условия полимеризации: давление 10 (1) и 3 атм (2), температура 140 (1) и 40° (2), растворитель *n*-гептан, [Al] : [Me] = 10

В интервале давлений этилена 1–20 атм скорость полимеризации на указанных катализитических системах линейно возрастает с повышением давления (рис. 5).

При полимеризации этилена на иммобилизованном комплексе в области температур ниже температуры плавления ПЭ скорость процесса увеличивается с ростом температуры. Наблюдаемая энергия активации невелика и составляет  $2 \pm 0,5$  ккал/моль. При дальнейшем повышении температуры значение стационарной скорости полимеризации этилена проходит через слабо выраженный максимум около 160° (рис. 6). Существенно, что температурная зависимость скорости даже в области отрицательного тем-

Таблица 3

Характеристические вязкости ПЭ, полученных на различных гель-иммобилизованных катализитических системах  
(Сокатализатор  $\text{AlR}_3$ ,  $[\text{Al}]:[\text{Ti}] = 10$ , растворитель гептан)

Катализатор	T, °C	Давление, ати	$\frac{\omega}{\text{г полимера}}$	$[\eta], \text{д.е.}$
			$\frac{\omega}{\text{г Me\cdot час}}$	
СКЭПТ – ПВП – $\text{TiCl}_4$	40	6	45	4,5
СКЭПТ – ПВП – VCL	40	6	510	9,3
СКЭПТ – ПВП – $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$	25	3	30	3,2
СКЭПТ – ПМАК – $\text{TiCl}_4$	40	3	130	1,9
СКЭПТ – ПМАК – $\text{AlR}_3 - \text{TiCl}_4$	40	3	180	1,8
СКЭПТ – ПМАК – $\text{RMgX} - \text{TiCl}_4$	20	3	470	7,1
СКЭПТ – ПАС – $\text{TiCl}_4$	160	10	150	0,8
СКЭПТ – ПАС – $\text{AlR}_3 - \text{TiCl}_4$	160	10	130	1,6
СКЭПТ – ПАС – $\text{RMgX} - \text{TiCl}_4$	200	15	500	7,2

Таблица 4

Влияние природы алюминийорганического сокатализатора на значения характеристических вязкостей ПЭ, получаемых на гель-иммобилизованной катализитической системе

Катализатор	T, °C	Давление, ати	Сокатализатор	$[\eta], \text{д.е.}$
СКЭПТ – ПВП – $\text{TiCl}_4$	40	6,0	$\text{AlR}_3$	4,5
»	40	6,0	$\text{AlR}_2\text{Cl}$	3,2
СКЭПТ – ПВП – VCL	30	4,0	$\text{AlR}_3$	9,2
»	30	4,0	$\text{AlR}_2\text{Cl}$	6,1
СКЭПТ – ПМАК – $\text{TiCl}_4$	40	3,0	$\text{AlR}_3$	1,9
»	40	3,0	$\text{AlR}_2\text{Cl}$	1,3
»	40	3,0	$\text{AlRCl}_2$	0,8
СКЭПТ – ПАС – $\text{AlR}_3 - \text{TiCl}_4$	40	3,0	$\text{AlR}_3$	2,2
»	20	2,0	$\text{AlR}_2\text{Cl}$	1,3
»	20	2,0	$\text{AlRCl}_2$	1,1
СКЭПТ – ПАС – $\text{AlR}_2\text{Cl} - \text{TiCl}_4$	20	2,0	$\text{AlR}_2\text{Cl}$	0,7
»	20	2,0	$\text{AlRCl}_2$	0,2
СКЭПТ – ПМАК – $\text{RMgX} - \text{TiCl}_4$	40	3,0	$\text{AlR}_3$	7,2
»	40	3,0	$\text{AlR}_2\text{Cl}$	5,2
»	160	10,0	$\text{AlR}_2\text{Cl}$	4,2
»	200	15,0	$\text{AlR}_3$	7,2
»	200	15,0	$\text{AlR}_2\text{Cl}$	3,1

пературного коэффициента обратима, т. е. наблюдаемое падение скорости с температурой не связано с необратимой дезактивацией катализитических центров.

Одной из важных характеристик гель-иммобилизованных катализитических систем, служащей при прочих равных условиях мерой густоты сетки набухшего геля, является степень его равновесного набухания в растворителе, в котором проводится полимеризация. На рис. 7 приведена зависимость скорости полимеризации этилена от степени равновесного набухания катализатора в гептане. Видно, что с ростом этой величины удельная катализитическая активность заметно растет.

Степень набухания частиц катализатора при высокотемпературной полимеризации этилена оказывается связанный с молекулярной массой образующегося ПЭ. Как следует из рис. 7, характеристические вязкости ПЭ растут с увеличением степени набухания катализатора. Из сравнения величин характеристической вязкости ПЭ, полученных в одинаковых усло-

Таблица 5

**Полимеризация этилена на бифункциональных гель-иммобилизованных катализитических системах**  
**(Давление 4 атм, 30°, сокатализатор  $\text{AlR}_2\text{Cl}$ ,  $[\text{Al}]:[\text{Me}] = 6$ , растворитель гентан)**

Катализатор *	$[\text{Me}]:[\text{Ni}]$	$\frac{w}{(\text{г/г Me}\cdot\text{час})}$	Свойства полимеров	
			$d, \text{г/см}^3$	$[\eta], \text{д.н./г}$
СКЭПТ - ПВП - $\text{VCl}_4$	-	380	0,960	6,1
СКЭПТ - ПВП - $\text{VCl}_4$ - $\text{Ni}(\text{AA})_2$	50	340	0,960	5,1
СКЭПТ - ПВП - $\text{VCl}_4$ - $\text{Ni}(\text{AA})_2$	20	245	0,955	2,6
СКЭПТ - ПВП - $\text{VCl}_4$ - $\text{Ni}(\text{AA})_2$	10	170	0,950	1,8
СКЭПТ - ПАС - $\text{TiCl}_4$ - ПВП	-	115	0,960	1,5
СКЭПТ - ПАС - $\text{TiCl}_4$ - ПВП - $\text{NiCl}_2$	20	95	0,955	-
СКЭПТ - ПАС - $\text{TiCl}_4$ - ПВП - $\text{NiCl}_2$	10	65	0,950	0,4

\* AA — ацетилацетонат.

виях на ненабухающих гетерогенных катализитических системах и на аналогичной гель-иммобилизованной системе следует, что иммобилизация активных центров в геле сопровождается уменьшением средней длины образующихся макромолекул (табл. 2). Можно предположить, что в случае иммобилизованного комплекса вступает в действие некий дополнительный механизм ограничения материальных цепей, обусловленный особым физико-химическим состоянием реакционной системы. К этому вопросу мы вернемся в следующих публикациях.

На величину молекулярной массы ПЭ, образующегося на гель-иммобилизованных катализитических системах, оказывает также влияние природа полимера-носителя, соединения переходного металла (табл. 3) и алюминийорганического сокатализатора (табл. 4). В ряду  $\text{AlHR}_2 \rightarrow \text{AlR}_3 \rightarrow \text{AlR}_2\text{Cl} \rightarrow \text{AlRCl}_2$  характеристическая вязкость образующегося ПЭ уменьшается.

При применении гель-иммобилизованных катализитических систем можно достичь целенаправленного модифицирования свойств продукта путем иммобилизации активных центров различного назначения. Так, например, иммобилизация в одном носителе активных центров двух типов: полимеризующих (соединение титана или ванадия) и димеризующих (соединения никеля) — позволяет получить из этилена его сополимеры с  $\alpha$ -бутеном. Последний образуется на димеризующихся центрах и *in situ nacendi* вступает в сополимеризацию с избытком этилена. Состав сополимеров и их молекулярная масса определяется соотношением титан (ванадий): никель (табл. 5). Фактически описанный прием можно использовать для создания разветвлений в ПЭ низкого давления с целью уменьшения его плотности (степени кристалличности), а также для регулирования молекулярной массы.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
6 XII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3493326; *B. A. Захаров, B. N. Дружков, E. Г. Кушнарева, Ю. И. Ермаков*, Кинетика и катализ, 15, 446, 1974; *A. Д. Помогайло, A. П. Лисицкая, И. С. Горькова, Ф. С. Дьячковский*, Докл. АН СССР, 219, 1375, 1974.
2. *B. A. Кабанов, B. И. Сметанюк, B. Г. Попов*, Докл. АН СССР, 225, 1377, 1975.
3. *B. A. Кабанов, B. И. Сметанюк, B. Г. Попов, M. A. Мартынова, B. И. Матюкова*, Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов, сб. VI, Черноголовка, 1977, стр. 18.
4. *Ю. Н. Бочаров, B. A. Кабанов, M. A. Мартынова, B. Г. Попова, B. И. Сметанюк, B. В. Федоров*, Авт. свид. СССР 492298, 1973; Бюлл. изобретений, 1975, № 43; Пат. Бельгии 818000; Англ. пат. 1477825; Франц. пат. 7425529.

**GEL-IMMOBILIZED METAL COMPLEX CATALYSTS  
FOR THE POLYMERIZATION OF ETHYLENE**

*Kabanov V. A., Smetanyuk V. I., Popov V. G., Martynova M. A.,  
Ul'yanova M. V.*

**Summary**

Gel-immobilized metal complex catalytic systems have been proposed being considered as representatives of a new type of supported complex catalysts. The main principles of the construction of such catalytic systems are formulated. The polymerization of ethylene on these catalysts is studied in the temperature range from 20 up to 200°. It is shown that the rate of ethylene polymerization and the molecular characteristics of polyethylene formed depend on the nature of the polymer carrier, complexing agent, transition metal's derivative, cocatalyst and on the cross-link density of the swollen catalyst gel.

---