

УДК 541(64+128):547.313

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА  
С ГЕКСЕНОМ-1 НА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

*Финогенова Л. Т., Захаров В. А., Буният-заде А. А.,  
Букатов Г. Д., Плаксунов Т. К.*

Исследована сополимеризация этилена с гексеном-1 на нанесенных катализаторах различного состава, которые по своей активности при температуре 80–90° располагаются в ряд:  $Zr(C_3H_5)_2Cl : SiO_2 \ll CrO_3 : SiO_2 - Al_2O_3 \ll TiCl_4 : MgCl_2 + Al(C_2H_5)_3$ . Найдено, что при небольших концентрациях (до 2–3 мол %) гексена-1 в реакционной смеси скорость реакции сополимеризации в 2,5–3,0 раза выше, чем при гомополимеризации этилена на окиснохромовом и титанмагниевом катализаторах. Показано аналогичное влияние на скорость сополимеризации с этиленом других  $\alpha$ -олефиновых мономеров линейного строения. По эффективности влияния на скорость сополимеризации с этиленом на окиснохромовом катализаторе исследуемые  $\alpha$ -олефины располагаются в ряд: 3-метилпентен-1 < 4-метилпентен-1 < гептен-1 < гексен-1 < пентен-1 < пропилен. Исследованы основные свойства полученных гомо- и сополимеров этилена.

Сополимер этилена с гексеном-1 (СЭГ-1) обладает комплексом ценных свойств, выгодно отличающих его от крупнотоннажных полимеров этилена и сополимеров этилена с пропиленом и бутеном-1.

В сочетании с достаточно высокими значениями прочности и жесткости СЭГ-1 обладает высокой ударопрочностью, эластичностью и исключительно высокой устойчивостью к растрескиванию в агрессивных средах [1].

Процесс сополимеризации этилена с гексеном-1 на гетерогенных нанесенных катализаторах может осуществляться как в суспензионном, так и в растворном режимах. Ранее нами была исследована реакция растворной сополимеризации этилена с гексеном-1 в присутствии нанесенного окиснохромового катализатора [2]. Данная статья посвящена изучению закономерностей реакции синтеза СЭГ-1 в суспензионном режиме.

Исследование реакции осуществляли с использованием различных типов нанесенных катализаторов, высокоэффективных в процессе полимеризации этилена: окиснохромового, нанесенного цирконийорганического и нанесенного титанмагниевого [3, 4].

Исследования проводили на установке, включающей автоклав из нержавеющей стали объемом  $V=0,2$  л. В качестве растворителя использовали  $n$ -гексан. Подготовка установки к работе, очистка реагентов от следов кислорода и влаги, а также методика проведения эксперимента подробно описаны в работе [5].

В качестве катализатором реакции сополимеризации использовали: 1) окиснохромовый катализатор, методика приготовления которого подробно изложена в работе [2]; основные характеристики катализатора: химический состав носителя, вес. %:  $SiO_2 \sim 90$ ,  $Al_2O_3 \sim 10$ , содержание  $CrO_3$  2,5 вес.%; пористо-структурные характеристики:  $S=450-500$   $m^2/g$ ,  $\gamma=1,2$   $cm^3/g$ ,  $R=50-60$  Å, гранулированный состав 0,2–0,25 м.м.; 2) цирконийорганический катализатор, полученный взаимодействием монохлорзамещенного аллильного комплекса циркония состава  $Zr(C_3H_5)_2Cl$  с силикагелем, дегидратированным при 750° и дополнительно обработанным водородом при 150°. Содержание циркония в полученном катализаторе составляет 3,5 вес. % [6]; 3) титанмагниевый катализатор, приготовленный нанесением четыреххлористого титана на высокодисперсный безводный хлорид магния. Содержание титана в ка-

тализаторе 0,5 вес.%. Катализатор активируется в сополимеризации триэтилалюминием, концентрация которого составляет 0,2–0,3 г/л [7].

Сополимеризацию проводили при постоянной температуре (80–90°) и постоянной концентрации этилена. Концентрацию гексена-1 изменяли в интервале 1,5–9 мол.% (в расчете на жидкую фазу).

Кинетику процесса сополимеризации этилена с гексеном-1 снимали по скорости поглощения этилена в течение опыта, которую определяли по регистрации расхода

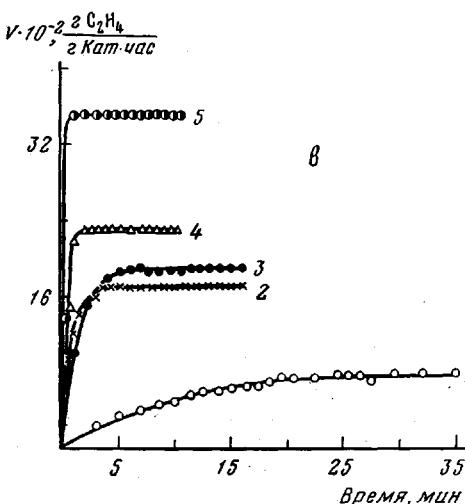
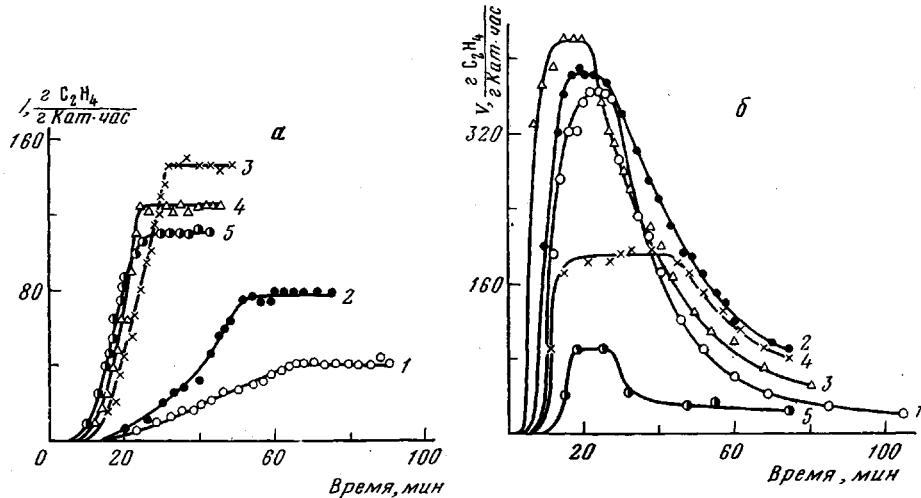


Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации этилена с гексеном-1 от времени реакции при различных концентрациях гексена-1 на катализаторах: окиснохромовом (а); на нанесенных цирконийорганическом (б) и титаномагниевом (в):

а —  $[Cr_2O_3 : Al_2O_3 - SiO_2] = 0,5 \text{ г/л}$ ;  $[C_2H_4] = 0,5 \text{ мол.} \%$ ; 90°;  $[C_6H_{12}]$ , мол. %: 1 — 0, 2 — 1,5, 3 — 3, 4 — 6, 5 — 9; б —  $[Zr(C_2H_5)_4 \cdot Cl : SiO_2] = 0,15 \text{ г/л}$ ;  $[C_2H_4] = 0,5 \text{ мол.} \%$ ; 80°;  $[C_6H_{12}]$ , как на рис. а; в —  $[TiCl_4 : MgCl_2] = 0,18 \text{ г/л}$ ;  $[C_2H_4] = 0,25 \text{ мол.} \%$ ; 80°;  $[C_6H_{12}]$ , мол. %: 1 — 0; 2 — 0,75; 3 — 1,5; 4 — 3; 5 — 4,5

этилена на образцовом манометре и проверяли после опытов взвешиванием образовавшегося продукта.

Плотность полученных гомополимеров и сополимеров была найдена волюметрическим методом, который основан на сравнении плотности исследуемого образца с плотностью смеси этиловый спирт – вода с помощью титрования.

Характеристическая вязкость исследуемых образцов определяли в декалине при 135,5°, а их полидисперсность – путем фракционирования на колонке с подвижным градиентом температуры [8, 9]. Степень кристалличности была найдена по методу Германса – Вейдингера на приборе ДРОН-2. На дериватографе марки «МОМ» были определены температурные интервалы плавления исследуемых образцов. Относительное удлинение, предел текучести и предел прочности на разрыв были найдены по ГОСТ 11262-68.

При невысоких концентрациях (до 3 мол.%) в реакционной смеси гексена-1 в 2,5–3,0 раза увеличивается скорость сополимеризации в присутствии окиснохромового катализатора по сравнению с гомополимеризацией

этилена (рис. 1, а). Эффект наблюдается только при введении гексена-1 в начальной стадии реакции (не позднее 20–25 мин. после ее начала). Увеличение скорости сополимеризации сопровождается уменьшением индукционного периода, существование которого связано с образованием активных центров на поверхности катализатора и его дроблением в ходе реакции [10].

Ранее [11–13] было отмечено увеличение активности окиснохромового катализатора и изменение вида кинетических кривых при полимеризации этилена после предварительной обработки катализатора сильным вос-

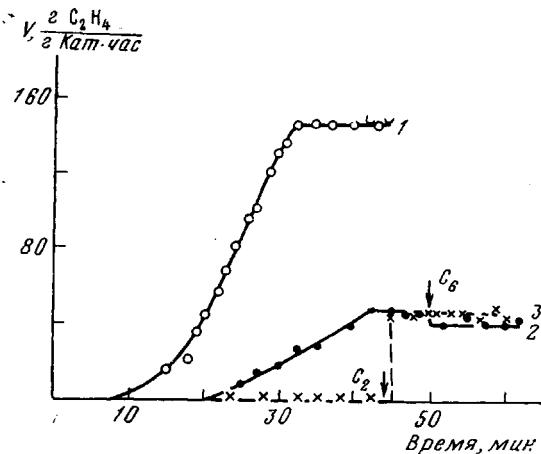


Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации этилена с гексеном-1 на окиснохромовом катализаторе от времени реакции при различных способах ввода мономеров в реакционную зону

[CrO<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub> — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 0,5 г/г; [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] = 0,5 моль/л; 90°; [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>] = 3,0 мол.%; 1 — совместное введение этилена и гексена-1 в начале реакции; 2 — введение гексена-1 после достижения стационарной активности; 3 — введение этилена в процессе гомополимеризации гексена-1

становителем (водородом или окисью углерода). Причиной увеличения активности катализатора полимеризации авторы [11, 12] считают увеличение активности отдельного центра роста, что подтверждается возрастанием найденных констант скорости роста и одновременным увеличением числа активных центров.

С другой стороны, при сравнительном исследовании полимеризации этилена и пропилена в присутствии окиснохромового катализатора Шпитцем и др. [14] отмечалась более значительная, чем у этилена, адсорбционная и восстановительная способность пропилена.

Из полученных результатов и в соответствии с литературными данными можно предполагать, что гексен-1 влияет на процесс восстановления шестивалентного хрома, что изменяет вид кинетических кривых и увеличивает количество активных центров.

Данные, полученные при введении гексена-1 в реакционную зону после достижения стационарной скорости реакции сополимеризации (рис. 2, кривая 2), подтверждают этот вывод. Предварительная гомополимеризация гексена-1 с последующим введением этилена (рис. 2, кривая 3) сразу обеспечивает стационарную активность в реакции сополимеризации (исключение индукционного периода), но повышения активности при этом не происходит. Повышение активности наблюдается только при контакте катализатора со смесью гексена-1 и этилена (рис. 2, кривая 1).

Увеличение скорости реакции сополимеризации и общего выхода образующихся при этом продуктов наблюдалось нами в присутствии небольших концентраций (до 3 мол.%) других  $\alpha$ -олефинов линейного строения. Полученные данные по сополимеризации этилена с различными  $\alpha$ -олефи-

Таблица 1

**Сопоставление данных по сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами  
на окиснохромовом катализаторе  
([CrO<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 0,5 г/л; [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] = 0,5 моль/л; 90°)**

$\alpha$ -Олефины	Содержание основного вещества	Концентрация сомономера в реакционной смеси	Стационарная скорость реакции $\frac{g\ C_2H_4}{g\ Кат\cdot час}$	Выход сополимера, $\frac{kg}{g\ Кат}$
	МОЛ. %			
Линейные				
этилен	≥99,95	—	40,0	1,5
пропилен	≥99,50	3,0	270,0	7,5
пентен-1	≥99,50	3,0	180,0	6,0
гексен-1	≥97,50	3,0	150,0	5,0
гептен-1	≥97,50	3,0	60,0	1,8
Разветвленные				
4-метилпентен-1	≥99,8	3,0	30,0	0,8
3-метилпентен-1	≥99,6	3,0	20,0	0,5

Таблица 2

**Свойства полимеров, полученных при сополимеризации этилена и гексена-1 на катализаторах различного состава**

Катализатор	T, °C	Условия проведения реакции		Свойства						
		концентрация этилена, моль/л	концентрация гексена-1, моль/л	d, g/cm³	[η], дл./г	t. пл., °C	степень кристалличности, %	относительное уплотнение, %	$\sigma_R, \text{kГ/см}^2$	индекс полидисперсности
CrO <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90	0,5	—	0,965	2,5	130	61	30	250	9,2
			1,5	0,958	2,3	127	55	300	240	—
			3,0	0,954	1,15	122	52	800	225	14
			6,0	0,950	0,85	117	48	650	190	—
			9,0	0,946	0,8	114	44	450	150	22
Zr(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Cl : SiO <sub>2</sub>	80	0,5	—	0,965	3,0	130	61	35	260	11
			1,5	0,965	2,9	129	61	35	260	—
			3,0	0,965	2,8	129	60	40	250	12,9
			6,0	0,963	2,85	129	59	40	250	—
			9,0	0,963	2,65	129	60	38	250	—
TiCl <sub>4</sub> : MgCl <sub>2</sub> + Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	80	0,25	—	0,959	3,8	128	59	50	280	3,7
			0,75	0,943	3,0	119	49	560	260	—
			1,5	0,937	2,8	115	45	730	240	3,8
			3,0	0,930	2,3	113	41	850	210	—
			4,5	0,923	2,25	108	38	960	190	—

нами в присутствии окиснохромового катализатора представлены в табл. 1.

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что при введении в реакционную зону такого же количества разветвленных  $\alpha$ -олефинов скорость и выход продуктов реакции заметно падают. По-видимому, это связано с влиянием метильных групп в  $\alpha$ -олефинах на их внедрение в сополимерную цепь. Чем ближе находится метильная группа к атому углерода у двойной связи, тем заметнее уменьшение общей скорости реакции и выхода образующихся продуктов.

Если метильная группа присоединена к атому углерода у двойной связи (изобутен), сополимеризация почти полностью ингибирована и понижение плотности сополимера весьма незначительное [15]. Авторы объяс-

няют эти данные тем, что молекулы изобутена блокируют активные центры на поверхности окиснохромового катализатора.

По эффективности влияния на скорость сополимеризации с этиленом на окиснохромовом катализаторе исследуемые  $\alpha$ -олефины располагаются в следующий ряд: 3-метилпентен-1 < 4-метилпентен-1 < гептен-1 < гексен-1 < пентен-1 < пропилен.

Активность в реакции сополимеризации этилена с гексеном-1 нанесенного цирконийорганического катализатора и вид кинетических кривых практически не меняются при содержании гексена-1 в жидкой фазе до 3 мол. %. При увеличении концентрации гексена-1 в жидкой фазе более 3 мол. % скорость полимеризации снижается (рис. 1, б).

В присутствии нанесенного титанмагниевого катализатора введение гексена-1 приводит к увеличению активности катализатора и сокращению периода достижения постоянной скорости, которая увеличивается с ростом концентрации гексена-1 (рис. 1, в). Изучены свойства полученных гомополимеров и сополимеров этилена с гексеном-1 (табл. 2). Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что под действием нанесенных цирконийорганических катализаторов гексен-1 с этиленом не сополимеризуется. При больших концентрациях гексен-1 ингибирует полимеризацию этилена. В присутствии окиснохромового и нанесенного титанмагниевого катализаторов гексен-1 с этиленом сополимеризуется с высокой скоростью, образуя продукты с пониженными значениями плотности, температуры плавления и степени кристалличности.

Кроме того, гексен-1 является агентом передачи цепи, так как с увеличением его концентрации в жидкой фазе происходит снижение характеристической вязкости (молекулярной массы) полученных сополимеров. Увеличение полидисперсности (расширение молекулярно-массового распределения) сополимеров, полученных на окиснохромовом катализаторе, связано с увеличением доли низкомолекулярных фракций (до 48 %).

Гексен-1 является более эффективным переносчиком цепи для окиснохромового катализатора (снижение характеристической вязкости от 2,5 до 0,8 дL/g); но более эффективно протекает реакция сополимеризации в присутствии нанесенного титанмагниевого катализатора, так как при одинаковых концентрациях гексена-1 более резко снижается плотность в присутствии последнего (достигается плотность 0,923 g/cm<sup>3</sup>, что близко к полиэтилену низкой плотности).

Таким образом, по способности инициировать сополимеризацию при 80–90° катализаторы располагаются в ряд: Zr(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl : SiO<sub>2</sub> < CrO<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < TiCl<sub>4</sub> : MgCl<sub>2</sub> + Al(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Авторы благодарны С. И. Махтаруллину и В. О. Дудченко за предоставленные образцы титанмагниевого и циркониевого катализаторов и И. И. Письману за образцы мономеров.

Всесоюзный научно-исследовательский  
технологический институт по получению  
и переработке низкомолекулярных  
олефинов с опытным заводом

Поступила в редакцию  
25 XII 1978

Институт катализа  
СО АН СССР

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Состояние и перспективы развития малотоннажных полиолефинов за рубежом, НИИТЭХИМ, 1974, стр. 20.
2. Л. Т. Финогенов, А. А. Буният-заде, Т. К. Плаксунов, Азерб. химич. ж., 1976, № 5, 46.
3. М. А. Далин, Т. К. Плаксунов, А. А. Буният-заде, Ф. С. Ульман, Г. И. Трушелев, Л. Я. Веденеева, В. Р. Гуревич, Т. С. Агамали, С. Ф. Бланк, К. М. Арутюнова, В сб. Нефтехимические синтезы, «ЭЛМ», 1976, стр. 158.
4. В. А. Захаров, Ю. И. Ермаков, В сб. Катализаторы и каталитические процессы, «Наука», 1977, стр. 135.
5. Ю. И. Ермаков, Л. П. Иванов, Кинетика и катализ, 6, 889, 1965.

6. В. К. Дудченко, В. А. Захаров, З. К. Букарова, Ю. И. Ермаков, Кинетика и катализ, 19, 584, 1978.
  7. V. A. Zakharov, S. J. Makhtarullin, Yu. I. Ermakov, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, v. 9, 1978, № 2, 137.
  8. А. А. Буният-заде, Е. А. Осипов, А. Б. Азимова, Высокомолек. соед., A14, 722, 1972.
  9. А. А. Буният-заде, Е. А. Осипов, А. Б. Азимова, Т. И. Нейштаб, Авт. свид. 450818, 1974; Бюлл. изобретений, 1974, № 43, 61.
  10. Ю. И. Ермаков, Окиснохромовые катализаторы глубокой полимеризации, «Наука», 1969, стр. 45.
  11. В. А. Захаров, Ю. И. Ермаков, Е. Г. Кушнарева, Кинетика и катализ, 8, 1391, 1967.
  12. Е. Г. Кушнарева, Ю. И. Ермаков, В. А. Захаров, Кинетика и катализ, 12, 414, 1971.
  13. G. P. Hogan, J. Polymer Sci., A12, 2637, 1970.
  14. R. Spitz, A. Revillon, A. Guyot, J. Macromolec. Sci., A8, 1129, 1974.
  15. G. P. Hogan, B. E. Masser, R. T. Werkman, 23rd International Congress Pure and Appl. Chemistry, Boston, 1971, v. 2, s. 1, p. 703.
- 

### STUDY OF THE COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE WITH HEXENE-1 ON SUPPORTED CATALYSTS

*Finogenova L.T., Zakharov V.A., Buniyat-Zade A.A., Bukatov G.D.,  
Plaksunov T.K.*

#### Summary

The copolymerization of ethylene with hexene-1 on the supported catalysts of various composition and with different activity at 80-90° ( $Zr(C_3H_5)_3Cl : SiO_2 \ll CrO_3 : SiO_2 : Al_2O_3 \ll TiCl_4 : MgCl_2 + Al(C_2H_5)_3$ ) has been studied. It was found that at small concentrations of hexene-1 (up to 2-3 mol%) in the reaction mixture the copolymerization rate was in 2.5-3 times more than the homopolymerization rate of ethylene on the chrome oxide or titanium-magnesium catalysts. The same effect in the case of other linear  $\alpha$ -olefins on the rate of their copolymerization with ethylene was shown. The activity of  $\alpha$ -olefins in the copolymerization with ethylene on the chrome oxide catalysts is changed as following: 3-methylpentene < 4-methylpentene < heptene-1 < hexene-1 < pentene-1 < propylene. The main properties of homo- and copolymers obtained were studied.

---