

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 7

УДК 541(64+24):547.313

ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ, ПОЛУЧЕННЫХ НА НАНЕСЕННЫХ ЦИГЛЕРОВСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

*Родионов А. Г., Домарева Н. М., Баулин А. А.,
Пономарева Е. Л., Иванчев С. С.*

Методом гель-проникающей хроматографии исследована полидисперсность сополимеров этилена с пропиленом, полученных в присутствии типичных ($TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$, $TiCl_4$) и нанесенных ($TiCl_4 : MgO$, $TiCl_4 : Al_2O_3$, SiO_2) циглеровских катализаторов, активированных $Al(C_2H_5)_3$. Показано, что характер полидисперсности сополимеров этилена с пропиленом определяется, в первую очередь, химической природой титановой компоненты каталитического комплекса, в частности природой носителя и составом мономерной смеси. На основании сопоставления кривых распределения по степени полимеризации сополимеров этилена с пропиленом сделано предположение о том, что в активных центрах катализатора $TiCl_4 : MgO$ практически весь титан находится в трехвалентном состоянии, в то время как для катализатора $TiCl_4 : Al_2O_3$, SiO_2 характерно широкое распределение валентного состояния титана в активных центрах.

Известно, что физико-механические свойства и реологические характеристики сополимеров этилена с пропиленом (СЭП) существенно зависят от их ММР. В ряде работ прослеживается влияние химической природы типичных циглеровских каталитических систем и технологических параметров проведения процесса на ММР образующихся СЭП [1–6].

Ранее нами было показано, что закрепление четыреххлористого титана на поверхности различных минеральных носителей позволяет наряду с увеличением выхода СЭП [7] изменять выбором носителя такие важные параметры его молекулярной структуры, как состав [8], средневязкостная молекулярная масса \bar{M}_v [7] и композиционная неоднородность (КН) сополимера [9]. В связи с этим представляло интерес оценить также и зависимость ММР СЭП, синтезированных в присутствии нанесенных катализаторов, от химической природы носителя.

СЭП синтезировали при 343К и давлении 0,41 МПа по методике, описанной в работе [7], применяя в качестве катализаторов продукты взаимодействия $TiCl_4$ с окисью магния и алюмоシリкатом марки А-14, полученными в соответствии с работой [10] и характеризующимися удельной поверхностью S_{ud} соответственно 14,5 и 218,0 m^2/g и содержанием Ti соответственно 0,2 и 3,6 вес.% (определение удельной поверхности и анализ состава катализаторов проводили по методике, описанной в работе [11]). Сокатализатором во всех случаях служил $Al(C_2H_5)_3$. Состав сополимера определяли с помощью ИК-спектроскопии [7]. Полидисперсность образцов СЭП исследовали методом ГПХ на хроматографе GPC-201 «Вотерс» с набором колонок, наполненных макропористым стеклом типа МПС-1600, МПС-250 и силикагелем с диаметром пор 20 Å. Растворителем служил *o*-дихлорбензол (ДХБ) при 135°.

Калибровку хроматографа проводили по полиэтилену, используя стандартный образец SRM-1475-NBS, фракции ПЭ высокой плотности (ПЭВП), предварительно охарактеризованные по ММ с помощью вискозиметрии и светорассеяния, и низкомолекулярные линейные парафины, причем было найдено, что для ПЭВП в ДХБ при 408К выполняется соотношение

$$[\eta] = 5,25 \cdot 10^{-4} \bar{M}_v^{0,886}$$

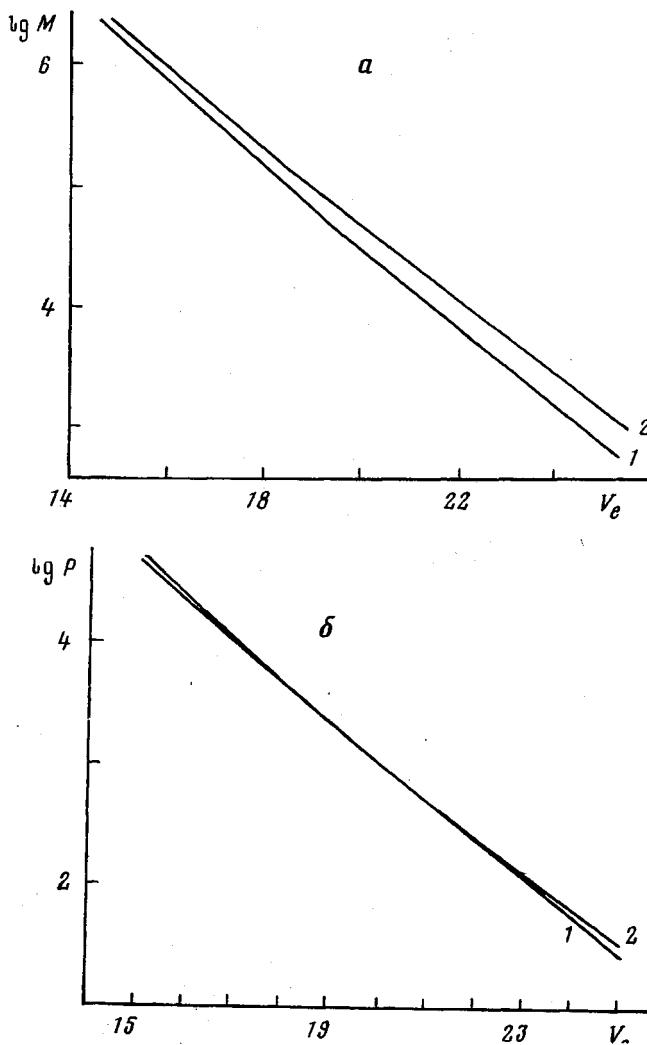


Рис. 1. Калибровочные кривые гель-хроматографа в координатах $\lg M - V_e$ (а) и $\lg P - V_e$ (б); 1 – ПЭ, 2 – ПП

Надежность «универсальной калибровки» в виде зависимости элюируемого объема V_e от $\lg(\bar{M}_v[\eta])$ для ПЭ и ПП проверяли исследованием образцов нефракционированного ПП с $M_v = 7 \cdot 10^4$ и $4,3 \cdot 10^5$, используя для ПП в ДХБ при 135° уравнение, приведенное в работе [12]

$$[\eta] = 1,0 \cdot 10^{-4} \bar{M}_v^{0,78}$$

На рис. 1, а приведены калибровочные графики $\lg M - V_e$ для ПЭВП и ПП, полученные соответственно по данным эксперимента и путем расчета на основании принципа «универсальной калибровки». Следует высказать мнение о применимости рассматриваемой методики для анализа полидисперсности СЭП. Действительно, калибровочные кривые для сополимера в общем случае могут лежать как в области между кривыми для соответствующих гомополимеров, так и вне ее в зависимости от состава сополимера и специфики поведения его компонентов в растворе. Можно предположить, что для СЭП, состоящего из химически родственных компонентов в растворителе, являющемся «хорошим» для обоих компонентов, калибровочные кривые будут расположены между таковыми для ПЭВП и ПП. Это предположение подтверждено в работе [12] совпадением результатов изучения полидисперсности фракций СЭП, с одной стороны, по данным светорассеяния и осмометрии, а с другой – по данным ГПХ в предположении об аддитивности калибровки для СЭП. Поскольку положение калибровочной кривой для СЭП зависит от его состава, то для получения сведений о ММР СЭП по данным ГПХ необходимо привлечение сведений о составе макромолекул СЭП в зависимости от их ММ или о распределении СЭП по $[\eta]$.

Зависимость молекулярно-массовых характеристик от состава СЭП, полученных на типичных и нанесенных циглеровских катализаторах

Катализатор	Содержание C_3H_6 , мол. %		$P_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{P}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{P}_z \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}$	$\frac{\bar{P}_z}{\bar{P}_w}$
	в реакционной зоне	в сополимере					
$TiCl_4 : MgO$ (I)	0	0	5,70	22,86	50,3	4,0	2,2
	10	1,3	2,62	15,20	47,1	5,8	3,1
	33	5,5	1,29	9,00	37,0	7,0	4,0
	56	16,2	0,92	6,84	33,5	7,4	4,9
	84	44,0	0,67	5,03	27,7	7,5	5,5
	97	79,0	0,32	2,13	10,7	6,7	5,0
	100	100	0,27	1,56	7,6	5,9	4,9
$TiCl_4 : Al_2O_3, SiO_2$ (II)	84	30,0	0,22	4,76	26,7	21,6	5,6
	92	45,0	0,17	2,75	22,8	16,2	8,3
	97	72,0	0,12	1,45	10,6	12,1	7,2
	100	100	0,11	0,95	6,0	8,6	6,4
$TiCl_4$ (III)	43	15,1	0,81	12,23	41,4	15,1	3,4
	58	27,0	0,32	5,07	35,1	15,6	7,0
	78	43,5	0,21	2,42	15,3	11,4	6,4
	93	75,5	0,10	0,94	4,8	9,4	5,1
$TiCl_4 \cdot \frac{1}{3}AlCl_3$ (IV)	66	30,3	0,52	5,97	39,1	11,7	6,5
	89	63,3	0,37	3,80	15,9	10,1	4,2
	97	86,0	0,17	1,50	5,9	8,7	3,9
	100	100	0,12	0,76	2,5	6,2	3,3

Получение такой информации весьма трудоемко и требует сложной аппаратуры. Нами во избежание этих трудностей была проведена калибровка хроматографа по степени полимеризации P , результаты которой показаны на рис. 1, б. Как видно, такую калибровку в диапазоне изменения $lg P = 1,6 - 4,8$ можно считать достаточно «универсальной» ввиду практического совпадения прямых для ПЭ и ПП. Ранее подобное наблюдение было сделано в отношении гомо- и сополимеров на основе стирола, α -метилстирола и бутадиена [13].

Таким образом, в настоящей работе с помощью ГПХ-анализа СЭП были получены данные о распределении по P , причем в зависимости от среднего состава сополимера при расчетах использовали калибровку для ПЭ или ПП. Расчеты распределений СЭП по P проведены с помощью ЭВМ «Минск-32» по разработанной ранее программе [14].

В таблице приведены среднечисленные \bar{P}_n , среднемассовые \bar{P}_w и z -средние \bar{P}_z степени полимеризации и отношения между ними для СЭП различного состава, полученных на типичных и нанесенных циглеровских катализаторах. Как видно, значения этих величин существенно зависят от химической природы титанового компонента катализитического комплекса, что в принципе согласуется с полученными ранее результатами исследования полидисперсности ПЭ на аналогичных катализитических системах [15]. Так, закрепление $TiCl_4$ на поверхности MgO заметно понижает коэффициент полидисперсности ($\gamma = \bar{P}_w / \bar{P}_n$) образующегося СЭП, в то время как использование в качестве носителя алюмосиликата ведет к его увеличению. Интересно, что химическая природа катализатора проявляется не только в ширине распределения по P , но также и в его характере (несимметричность кривых распределения по P увеличивается с ростом разницы $(\bar{P}_w / \bar{P}_n) - (\bar{P}_z / \bar{P}_w)$). Это становится очевидным, если сопоставить дифференциальные кривые распределения по $lg P$ СЭП, синтезированных на системах I—IV при одинаковых составах мономерной смеси в реакционной зоне (~80 мол. % пропилена), как это сделано на рис. 2, а. Из этого рисунка видно, что функция $W - lg P$ для полученных на исходной системе III СЭП является унимодальной с четко обозначенными высоко- и низкомолекулярными «плечами». В тех же условиях сополимеризации на окисномагниевом катализаторе I образуется значительно

более однородный по P сополимер. Применение адюмосиликатного катализатора II приводит к получению СЭП с относительно высокой долей как низко-, так и высокомолекулярных сополимеров, что указывает на полимодальное (как минимум бимодальное) распределение по $\lg P$.

Анализ этих экспериментальных данных наряду со сравнительной информацией о молекулярной структуре СЭП, образующихся в присутствии каталитических систем I–IV, позволяет получить косвенные сведения о структуре активных центров (АЦ) полимеризации нанесенных катализаторов. Как известно [15, 16], полидисперсность полиолефинов (ПО) связывают обычно с неоднородностью АЦ, и, в частности, с различным валентным состоянием в них атома переходного металла. Как нами было показано ранее [17] по данным химико-аналитического анализа, при фиксации $TiCl_4$ на поверхности минеральных окислов процессы восстановления титана заметно замедляются, что приводит к наличию на поверхности катализатора закрепленного титана в валентном состоянии «+2», «+3», «+4» при существенном преобладании трехвалентного. Если учесть, что доля используемого в АЦ переходного металла не превышает 40% всего нанесенного титана [18], то вопрос о валентном состоянии Ti в АЦ остается открытым.

Сопоставление функций $W=f(\lg P)$ СЭП, полученных в одинаковых условиях проведения процесса на нанесенных катализаторах I, II и типичном катализаторе IV, характеризующемся в данном случае ($Al:Ti=2,0$, $S_{ud}=44,0 \text{ м}^2/\text{г}$) незначительной степенью восстановления исходного трехвалентного титана, позволяет предположить, что АЦ катализатора I содержат практически только Ti^{3+} (по данным химико-аналитического анализа на поверхности MgO зафиксировано при $Al:Ti=15:1$ 16% Ti^{4+} , 80% Ti^{3+} , 4% Ti^{2+}), в то время как АЦ катализатора II значительно разнороднее (на поверхности Al_2O_3 , SiO_2 зафиксировано при $Al:Ti=10$ 15% Ti^{4+} , 56% Ti^{3+} , 29% Ti^{2+}). Поскольку высокомолекулярное «плечо» в распределении по P СЭП, синтезированного на катализаторе IV, скорее всего связано с наличием АЦ, содержащих Ti^{2+} , можно предположить, что и в катализаторе II имеется заметное число таких центров.

Увеличение концентрации пропилена в реакционной зоне, как видно из данных таблицы, приводит к значительному понижению \bar{P}_n , \bar{P}_w , \bar{P}_z , что связано прежде всего с существенным (более чем на 2 порядка) понижением константы роста макроцепи при переходе от этилена к пропилену [18]. К сожалению, используемая методика не позволяет проанализировать с достаточной точностью полидисперсность образцов ПЭ и СЭП с небольшим содержанием пропилена, полученных в присутствии катализаторов II–IV и характеризующихся $\bar{M}_n > 2 \cdot 10^6$. По этой же причине явно искажена зависимость $W-\lg P$ для ПЭ, синтезированного на катализаторе I, а значение $\gamma=4,0$, очевидно, занижено. Поскольку одна из целей настоящей работы – изучение механизма действия данных катализаторов, мы сознательно отказались от использования обычных регуляторов ММ ПО, например H_2 , поскольку известно [15], что они могут влиять и на ММР.

Тем не менее полученная информация позволяет сделать вывод о том, что для катализаторов II–IV с увеличением содержания пропилена в реакционной зоне γ понижается. Несколько отличающимися от вышерассмотренных являются данные для катализатора I, в случае которого наблюдается экстремальная зависимость полидисперсности СЭП с ростом концентрации пропилена. Правда, небольшая (не более 25%) разница в значениях γ для СЭП различного состава не позволяет однозначно судить об ее характере, тем более, что идентичность кривых распределения по P изученных сополимеров (рис. 2, б) свидетельствует скорее о независимости γ от состава мономерной смеси. С точки зрения механизма сополимеризации эти данные свидетельствуют о неизменности химической природы АЦ катализатора I при переходе от этилена к пропилену и

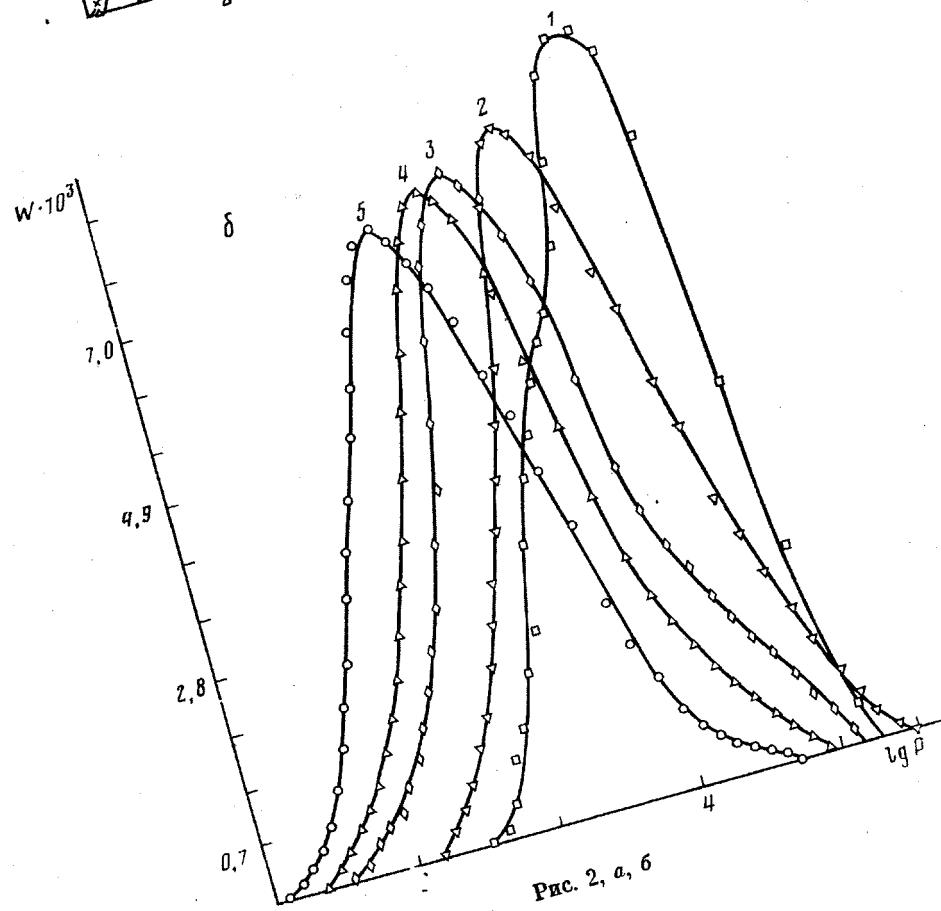
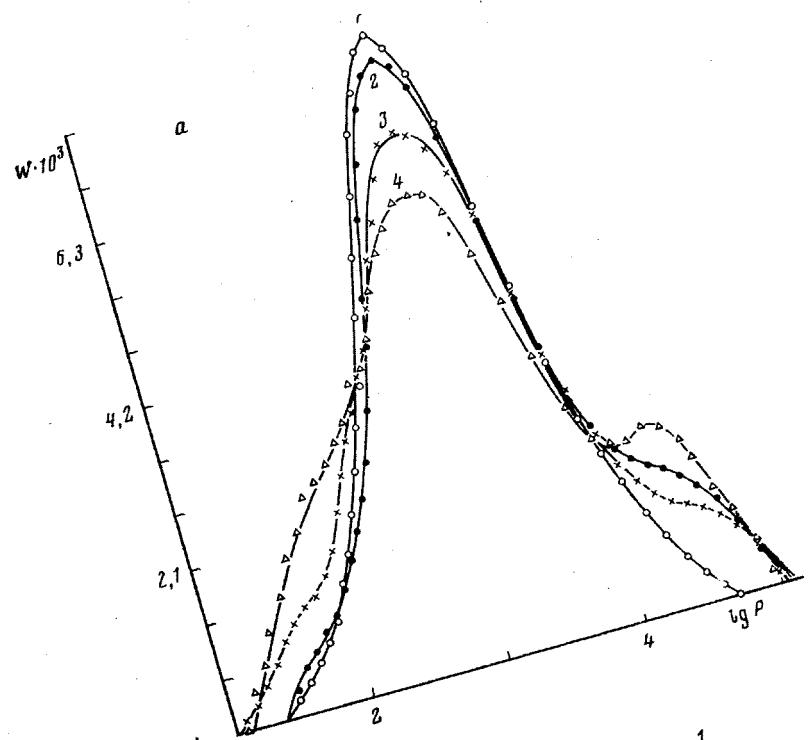


Рис. 2, а, б

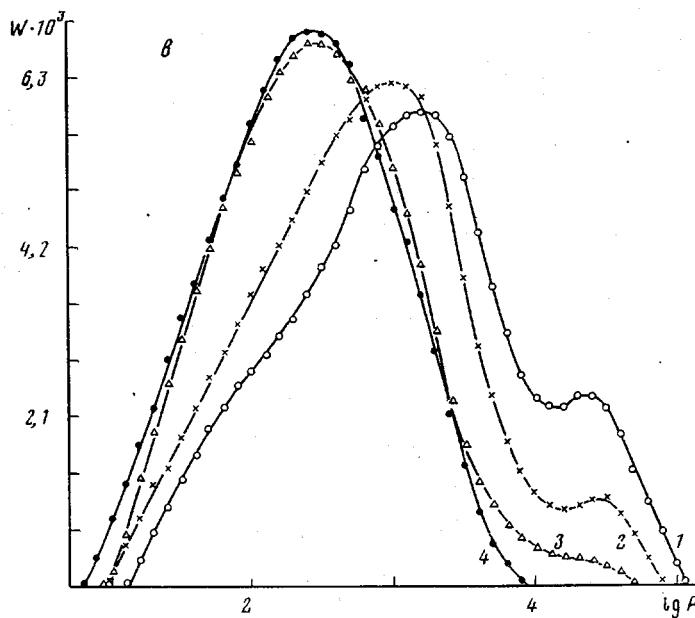


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения по $\lg P$ СЭП. а – СЭП синтезированы при содержании в реакционной зоне 80 мол.% C_3H_6 на катализаторах I (1), IV (2), III (3), II (4); б – СЭП синтезированы на катализаторе I при содержании C_3H_6 в реакционной зоне 0 (1), 10 (2), 56 (3), 89 (4), 100 мол.% (5); в – на катализаторе II при $[C_3H_6]$ 84 (1), 92 (2), 97 (3), 100 мол.% (4)

о полной доступности их для сомономеров, что согласуется с полученными ранее результатами работы [18], свидетельствующими о независимости концентрации АЦ нанесенных катализаторов от химической природы мономеров в ряду этилен, пропилен, бутен-1, гексен-1.

С другой стороны, сужение полидисперсности СЭП, полученных на катализаторах II–IV, с ростом содержания пропилена в реакционной зоне связано, по всей вероятности, с уменьшение числа доступных для молекул пропилена АЦ. Правда, в отличие от типичного катализатора IV, для которого Юнг и Шнеко [19] обнаружили понижение стационарной концентрации АЦ в ряду мономеров этилен, пропилен, бутен-1, для катализатора II аналогично катализатору I этот эффект не наблюдается [18]. Поэтому можно предположить, что доступность АЦ алюмосиликатного катализатора уменьшается по мере накопления полимера в порах катализатора вследствие диффузионных затруднений. Вероятность подхода к АЦ молекул этилена в такой ситуации значительно больше, чем молекул пропилена, чем, возможно, и объясняются как высокая избирательность данного катализатора к этилену, так и образование на нем сополимеров микроблочной структуры (произведение констант сополимеризации значительно больше единицы [8]). Приведенные на рис. 2, в кривые распределения по $\lg P$ СЭП различного состава и ПП, полученных на катализаторе II, свидетельствуют о том, что изменение полидисперсности этих полимеров происходит в основном за счет уменьшения доли высокомолекулярной фракции.

Таким образом, на основании приведенных выше экспериментальных результатов, можно сделать вывод о том, что химическая природа носителя нанесенных циглеровских катализаторов определяет такой важный параметр молекулярной структуры СЭП, как ММР.

Авторы выражают благодарность И. А. Волошину за предоставление образцов ПП, использованных для калибровки гель-хроматографа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольденберг А. Л., Северова Н. Н., Косматых К. И., Андреева И. Н., Лобанов А. М., Ерофеев Б. В. Исследование структуры и свойств кристаллических сополимеров этилена с пропиленом, полученных на гомогенных и гетерогенных каталитических системах.— Изв. АН БССР. Серия химич. наук, 1973, № 1, с. 29.
2. Каменев Ю. Г., Миронюк В. П., Гречановский В. А., Лившиц И. А. Влияние МВР двойных этилен-пропиленовых сополимеров на их пластиэластические и технологические свойства.— Каучук и резина, 1973, № 6, с. 13.
3. Северова Н. Н., Наливайко Е. И., Веселовская Е. В., Печенкин А. Л., Андреева И. Н. Особенности молекулярно-массового распределения полимеров, полученных на каталитической системе с использованием диэтилалюминийгидридов.— Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов, 1977, № 6, с. 139.
4. Клюников В. А., Северова Н. Н., Косматых К. И., Домарева Н. М., Домничева Н. А., Андреева И. Н., Баркова А. И., Архипова З. В., Шалаева Л. Ф. Влияние условий сополимеризации на полидисперсность сополимера этилена с пропиленом.— Пласт. массы, 1969, № 1, с. 7.
5. Toder M., Alexiu E., Bader P. Contributii la caracterizarea structurala a copolimerilor cristalini etilene-propilena.— Mater. plast., 1978, V. 15, № 3, S. 116.
6. Каменев Ю. Г., Лившиц И. А., Степанова В. И., Гречановский В. А., Калмыкова Р. В. Влияние условий полимеризации на ММР этилен-пропиленовых сополимеров.— Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 9, с. 2141.
7. Родионов А. Г., Баулин А. А., Гольденберг А. Л., Завьялов Ю. М., Андреева И. Н., Иванчев С. С. Сополимеризация этилена с пропиленом на нанесенных катализаторах Циглера — Натта.— Пласт. массы, 1979, № 4, с. 11.
8. Иванчев С. С., Баулин А. А., Родионов А. Г., Гольденберг А. Л. Особенности сополимеризации этилена и пропилена на нанесенных циглеровских катализаторах.— Докл. АН СССР, 1978, т. 241, № 3, с. 613.
9. Баулин А. А., Асильновская И. С., Родионов А. Г., Иванчев С. С., Гольденберг А. Л. Неоднородность СЭП, синтезированных на нанесенных катализаторах Циглера — Натта.— Пласт. массы, 1980, № 9, с. 9.
10. Коробова Н. М., Лейтман М. И., Парамонков Е. Я., Стефанович Л. Г., Баулин А. А., Чирков Н. М., Семенова А. С. Полимеризация этилена с применением катализаторов на носителе.— Пласт. массы, 1973, № 3, с. 3.
11. Баулин А. А., Семенова А. С., Стефанович Л. Г., Чирков Н. М., Стafeев A. B. Влияние природы и структуры носителя на активность в полимеризации этилена «нанесенного» катализатора на основе $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3$.— Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 12, с. 2688.
12. Ogawa T., Tanaka Sh., Inaba T. Fractionation of Ethylene-Propylene Copolymers.— J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 2, p. 319.
13. Stojanov Ch., Shirazi Z. H., Audu T. O. K. Beitrag zur Ermittlung der Molekulargewichtsverteilung zum Homo- und Copolymeren mittels Gelpermeationchromatographie.— Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1977, B. 81, № 8, S. 767.
14. Будтов В. П., Подосенова Н. Г., Зотиков Э. Г., Беляев В. М., Кислов Е. Н., Джамшвили Ю. М. Обобщенная методика расчетов параметров разветвленности полимеров.— Пласт. массы, 1975, № 2, с. 33.
15. Баулин А. А., Шалаева Л. Ф., Иванчев С. С. Регулирование молекулярно-массового распределения полистибена, синтезированного на нанесенных циглеровских катализаторах.— Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 2, с. 413.
16. Schindler A. Identification of the Active Site in Ziegler Type Catalysts by Transfer and Exchange Reaction Studies with Deuterium.— J. Polymer Sci. B, 1965, v. 3, № 2, p. 147.
17. Баулин А. А., Новикова Е. И., Малькова Т. Я., Максимов В. Е., Вышинская Л. И., Иванчев С. С. Взаимосвязь процессов восстановления титана, закрепленного в нанесенных циглеровских катализаторах, с их активностью при полимеризации этилена.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 181.
18. Baulin A. A., Rodionov A. G., Ivanchev S. S., Domareva N. M. The Number of Propagating Species and Some Rate Constants of Elementary Acts for the Polymerization of Ethylene and α -olefins Using Supported Ziegler Catalysts.— Europ. Polymer J., 1980, v. 18, № 10, p. 937.
19. Jung K. A., Schnecko H. Vergleich der Zahl aktiver Zentren und einiger kinetischer Konstanten bei der Polymerisation von Athylen, Propylen, Buten-1 mit Ziegler — Natta — Katalysatoren.— Makromolek. Chem., 1972, B. 154, S. 227.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
12.V.1980

**POLYMOLECULARITY OF ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMERS
SYNTHEZIZED ON SUPPORTED ZIEGLER CATALYSTS**

*Rodionov A. G., Domareva N. M., Baulin A. A.,
Ponomareva Ye. L., Ivantchev S. S.*

S u m m a r y

The polymolecularity of ethylene-propylene copolymers (EPC) synthesized in the presence of typical ($TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$, $TiCl_4$) and supported ($TiCl_4/MgO$, $TiCl_4/Al_2O_3$, SiO_2) Ziegler catalysts activated by $Al(C_2H_5)_3$ have been studied by GPC method. It was shown that the character of EPC polymolecularity was determined in the first turn by the nature of titanium component of catalytic complex, in particular by the nature of a support and by the composition of monomer mixture. From comparing the curves of polymerization degree distribution of EPC the trivalent state of titanium in active centers of $TiCl_4/MgO$ catalyst is assumed, while $TiCl_4/Al_2O_3$, SiO_2 catalyst is characterized by the wide distribution of the valent state of titanium in active centers.