

УДК 541.64:547.313.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ОГРАНИЧЕНИЯ РОСТА
ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА
НА НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

*Захаров В. А., Ечевская Л. Г., Нестеров Г. А.,
Дудченко В. К., Лесникова Н. П.*

Исследованы реакции ограничения роста полимерной цепи при полимеризации этилена на ряде нанесенных металлоорганических и тетрагидроборатных катализаторов. Установлены основные реакции переноса полимерной цепи и оценены отношения констант реакций переноса спонтанно и с мономером к константе скорости роста. Представлены данные о молекулярной структуре полученных полимеров.

В настоящее время известно большое число высокоактивных катализаторов, получаемых нанесением органических и гидридных соединений Ti, Zr, Hf на окисные носители (SiO_2 , Al_2O_3) и полимеризующих этилен в отсутствие каких-либо сокатализаторов [1–5]. Сведения о составе и катализитических свойствах этих систем обобщены в обзорах [3–5].

В то же время реакции ограничения роста полимерной цепи, протекающие при полимеризации этилена на нанесенных металлоорганических катализаторах, изучены недостаточно. Это связано с тем, что в присутствии нанесенных катализаторов, получаемых с использованием тетрааллильных и тетрабензильных соединений титана, циркония, гафния, образуется сверхвысокомолекулярный ПЭ ($\eta > 40 \text{ дL/g}$); только в присутствии водорода или при повышении температуры полимеризации до 410 K образуется ПЭ с приемлемой для измерения ММ [4, 5]. При изменении состава катализаторов за счет использования галоидзамещенных аллильных и бензильных соединений Ti и Zr, снижения степени окисления переходного металла в активном центре и химической модификации поверхности носителя удается существенно снизить молекулярную массу ПЭ [5, 6]. Для этих систем оказывается возможным исследовать реакции переноса полимерной цепи при сусpenзионной полимеризации этилена в отсутствие водорода. В настоящей работе представлены данные о влиянии концентрации мономера на молекулярную массу ПЭ, получаемого с использованием таких модифицированных катализаторов, а также некоторые данные о молекулярной структуре образующихся полимеров. На основе этих данных установлены основные реакции переноса полимерной цепи, протекающие при полимеризации этилена на этих катализаторах, и оценены отношения констант реакций переноса цепи к константе скорости роста.

Тетракис(п-аллил)цирконий, тетрагидроборат циркония, бис-циклогептадиенилхром и дибензилдихлорцирконий синтезировали по методикам работ [1, 7–9]. Соединение с общей формулой $\text{Zr}(\text{BH}_4)_3\text{I}$ было синтезировано путем прибавления к раствору $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ раствора иода в толуоле в отношении $\text{Zr} : \text{I} = 1 : 1$ при комнатной температуре и интенсивном перемешивании. Силикагель (поверхность 280 $\text{m}^2/\text{г}$, объем пор 1,65 $\text{cm}^3/\text{г}$) прогревали на воздухе при 720–770 K, а затем в вакууме при необходимой температуре в течение 2 ч. Обработку силикагеля TiCl_4 и BCl_3 проводили двукратно в течение 2 ч при 470 K. Летучие продукты удаляли вакуумированием в течение 2 ч при 470 K до остаточного давления 0,1 H/m^2 .

Катализаторы синтезировали путем нанесения при 279–280 K $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$, $\text{Zn}(\text{BH}_4)_4$, $\text{Zr}(\text{BH}_4)_3\text{I}$, $\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ из их растворов в пентане или толуоле на предварительно дегидроксилированный силикагель или силикагель, обработанный BCl_3 или TiCl_4 . О моменте насыщения поверхности силикагеля хемосорбированным комплексом судили

по прекращению обесцвечивания при добавлении очередной порции раствора. Избыток наносимого соединения удаляли промывкой чистым растворителем. Высушивание катализатора проводили вакуумированием до остаточного давления 0,1 Н/м². Катализаторы Zn(BH₄)₄—SiO₂ и Zr(BH₄)₃I—SiO₂ прогревали в вакууме в течение 30 мин при 520 и 430 К соответственно. Катализатор Zr(C₃H₅)_nI_m—SiO₂ синтезировали, согласно работе [6], путем обработки катализатора Zr(C₃H₅)₄—SiO₂ сухим иодистым водородом с последующим повторным нанесением Zr(C₃H₅)₄. Выделяющийся Zr(C₃H₅)_nI отмывали чистым пентаном, а катализатор сушили в вакууме. Такой способ приготовления позволяет получить поверхностные соединения циркония состава $\text{Si}-\text{O}-\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{I}_2$ [6].

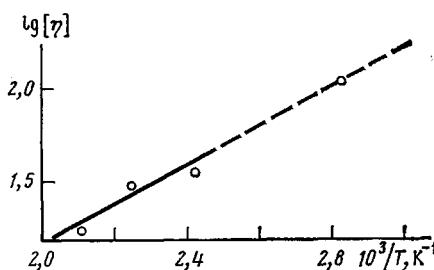


Рис. 1

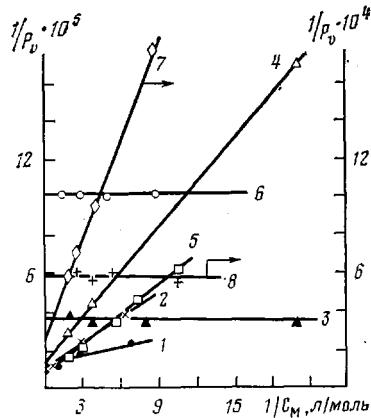


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости ПЭ от температуры полимеризации для катализатора Zr(C₃H₅)₄—Al₂O₃

Рис. 2. Зависимость степени полимеризации от концентрации мономера для катализаторов разного состава: 1 — Cr(C₃H₅)₂—SiO₂; 2 — Zr(C₃H₅)₃Br—SiO₂; 3 — Zr(C₃H₅)₄—(SiO₂+BCl₃); 4 — Zr(C₃H₅)_nI_m—SiO₂; 5 — Zr(BH₄)₄—SiO₂; 6 — Zr(BH₄)₄—(SiO₂+TiCl₄); 7 — Zr(BH₄)₃I—SiO₂ и 8 — Zr(CH₂C₆H₅)₂Cl₂—SiO₂

Сведения о составе и активности изученных нами катализаторов приведены в работах [4, 5, 6]. Полимеризацию этилена проводили по методике, описанной в работе [10].

Характеристическую вязкость полимеров [η] определяли в декалине при 408 К. Время полимеризации во всех опытах составляло более 1 ч; величина характеристической вязкости не зависела от времени реакции. ММ полимеров M_v рассчитывали по формуле [11]

$$[\eta] = 2,55 \cdot 10^{-4} M_v^{0,74}$$

Реологический фактор образцов ПЭ определяли по отношению индексов расплата при нагрузках 10 и 2 кг [12].

Наличие виниловых двойных связей в полимерах определяли по полосе 909 см⁻¹ [13].

Как уже отмечалось выше, в случае нанесенных титан- и цирконийорганических катализаторов только при температурах полимеризации выше 410 К образуется ПЭ с достаточно низкой и пригодной для вискозиметрических измерений ММ. Путем экстраполяции данных, полученных при 410—470 К, можно приблизенно оценить ММ полимеров, образующихся при более низких температурах (рис. 1) (данные рисунка представлены в соответствии с выражением (1))

$$M_v = A t^{\Delta E / RT} \quad (1)$$

$$\Delta E = E_{\text{п}} - E_{\text{р}}, \quad (2)$$

где $E_{\text{п}}$ и $E_{\text{р}}$ — энергии активации реакций преобладающего процесса передачи и роста соответственно; ΔE — температурный коэффициент процесса изменения ММ.

Выражение (1) справедливо, если одна из реакций передачи является преобладающей и ММ определяется соотношением

$$M_v / 28\omega = P_{\text{п}} = v_{\text{п}} / v_{\text{н}}, \quad (3)$$

Таблица I

Значения отношения констант скорости реакций передачи цепи на мономер и спонтанно к константе скорости роста

Опыт, №	Катализатор	$\frac{k_{\text{п}}^{\text{M}}}{k_p \omega} \cdot 10^5$	$\frac{k_{\text{п}}^{\text{СП}}}{k_p \omega} \cdot 10^5$	$M_v \cdot 10^{-6}$ *	$\frac{v_{\text{п}}^{\text{M}}}{v_{\text{п}}^{\text{СП}}}^{**}$
1	Zr(C ₃ H ₅) ₃ Br-SiO ₂	1,1	0,18	19,0	3,0
2	Zr(C ₃ H ₅) ₃ I-SiO ₂	1,3	0,78	10,0	0,83
3	Zr(C ₃ H ₅) ₄ -(SiO ₂ +BCl ₃)	3,5	-	7,1	>10
4	Zr(CH ₂ C ₆ H ₅) ₂ Cl ₂ -SiO ₂	56,0	-	0,5	>10
5	Zr(BH ₄) ₄ -SiO ₂	0,4	0,51	16,4	0,7
6	Zr(BH ₄) ₃ I-SiO ₂	27,0	1,70	0,42	8,0
7	Zr(BH ₄) ₄ -(SiO ₂ +TiCl ₄)	10,0	-	2,5	>10
8	Cr(C ₅ H ₅) ₂ -SiO ₂	1,0	0,46	-	1,1

* Средневязкостная ММ при концентрации мономера 0,5 ммоль/л.

** Отношение скорости реакции передачи цепи на мономер ($v_{\text{п}}^{\text{M}} = k_{\text{п}}^{\text{M}} C_p C_M$) к скорости реакции спонтанной передачи цепи ($v_{\text{п}}^{\text{СП}} = k_{\text{п}}^{\text{СП}} C_p$); рассчитано для концентрации мономера 0,5 моль/л.

где ω — коэффициент полидисперсности; P_n — среднечисленная степень полимеризации; $v_{\text{п}}$ — скорость преобладающей реакции передачи полимерной цепи. В соответствии с данными, представленными на рис. 1, молекулярная масса ПЭ, полученного на катализаторе Al₂O₃: Zr(C₃H₅)₄ при 353 К, составляет $\approx 36 \cdot 10^6$, а величина $\Delta E = 4,9$ ккал/моль.

Изменение состава катализаторов путем варьирования состава наносимого металлоорганического или металлогидридного соединения или за счет изменения химического состава поверхности носителя позволяет резко снизить ММ полимеров.

Анализ реакций ограничения роста полимерной цепи при катализитической полимеризации олефинов проводили в соответствии с выражением [14]

$$\frac{1}{P_n} = \frac{\sum v_{\text{п}}}{v_p} = \frac{k_{\text{п}}^{\text{M}}}{k_p} + \frac{1}{C_M} \left[\frac{k_{\text{п}}^{\text{СП}}}{k_p} + \frac{\sum k_{\text{п}}^X [X]^n}{k_p} \right], \quad (4)$$

где k_p , $k_{\text{п}}^{\text{M}}$, $k_{\text{п}}^{\text{СП}}$, $k_{\text{п}}^X$ — константы скоростей реакций роста и передачи цепи на мономер, спонтанно и с агентом передачи X. Для случая полимеризации на нанесенных металлоорганических катализаторах, когда дополнительные агенты переноса X отсутствуют, выражение (4) можно представить в упрощенной форме, учитывающей возможность протекания процессов переноса с мономером и спонтанно

$$\frac{1}{P_n} = \frac{k_{\text{п}}^{\text{M}}}{\omega k_p} + \frac{k_{\text{п}}^{\text{СП}}}{\omega k_p} \cdot \frac{1}{C_M}, \quad (5)$$

где $\omega = M_v / M_n$ — коэффициент полидисперсности.

Экспериментальные данные о влиянии концентрации мономера на M_v и данные, обработанные в соответствии с выражением (5), представлены на рис. 2. По данным рис. 2 в соответствии с уравнением (5) рассчитаны отношения константы скорости реакции передачи цепи на мономер к константе скорости роста (как отрезок, отсекаемый на оси ординат) и отношения константы спонтанной передачи к константе скорости роста (как тангенс угла наклона) (табл. 1).

Из полученных данных видно, что для всех изученных катализаторов в данных условиях протекает реакция передачи цепи на мономер, которая в большинстве случаев является преобладающим процессом ограничения роста цепи (система SiO₂—Zr(C₃H₅)₃Br, SiO₂—BCl₃—Zr(C₃H₅)₄, SiO₂—Zr(CH₂C₆H₅)₂Cl₂, SiO₂—TiCl₄—Zr(BH₄)₄, SiO₂(Zr(BH₄)₃I)). Особенность велика роль этой реакции для систем, на которых образуются полимеры с наиболее низкой ММ (табл. 1, опыты 3, 4, 6, 7).

Таблица 2

Данные о содержании винильных групп и величине реологического фактора полимеров, полученных на катализаторах различного состава
(Температура полимеризации 353 К)

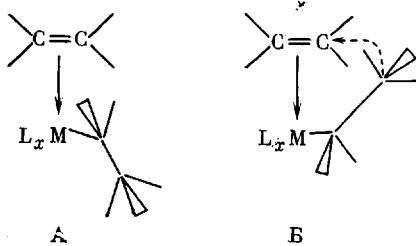
Опыт, ч	Катализатор	$M_v \cdot 10^{-5}$	[C=C] на 1000 атомов С	Реологический фактор * ИР ¹⁰ : ИР ^{2,16}
1	Zr(C ₃ H ₅) ₄ -Al ₂ O ₃	360	0,06	16
2	Zr(C ₃ H ₅) ₄ -SiO ₂	—	0,22	24
3	Zr(C ₃ H ₅) ₃ Br-SiO ₂	14,5	0,80	22,5
4	Zr(C ₃ H ₅) ₂ I ₂ -SiO ₂	4,0	1,20	—
5	Zr(C ₃ H ₅) ₄ -(SiO ₂ +BCl ₃)	7,1	1,60	—
6	Cr(C ₅ H ₅) ₂ -SiO ₂	15,9	0,02	12
7	Zr(BH ₄) ₄ -Al ₂ O ₃		0,17	11
8	Zr(BH ₄) ₄ -SiO ₂	36,0	0,30	14
9	Zr(BH ₄) ₃ I-SiO ₂	0,4	1,80	20
10	Zr(BH ₄) ₄ -(SiO ₂ +TiCl ₄)	2,5	0,75	26

* Реологический фактор (отношение индексов расплава (ИР) при нагрузках 10 и 2,15 кг) определен для полимеров, полученных в присутствии водорода в качестве агента передачи цепи. Для этих полимеров $M_v < 3,2 \cdot 10^5$.

Роль реакции спонтанной передачи цепи возрастает при низкой концентрации мономера и также, по-видимому, с увеличением температуры полимеризации [15].

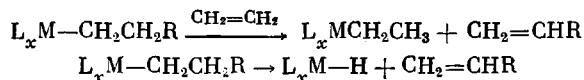
В работе [5] отмечается, что одним из факторов, позволяющих увеличить скорость реакций передачи по сравнению со скоростью реакции роста, является повышение электронной плотности на ионе металла в активном центре. Это может приводить к увеличению способности активного центра к превращению в промежуточные гидридные формы, образующиеся при протекании реакции передачи цепи спонтанно и с водородом.

В случае реакции передачи цепи на мономер соотношение между скоростью этой реакции и скоростью реакции роста определяется, вероятно, соотношением π-комплексов различной структуры, благоприятной для протекания реакции роста (структур A) или реакции передачи на мономер (структур B) [15]



Можно предположить, что при изменении состава катализаторов меняется соотношение комплексов А и Б.

При протекании реакций передачи цепи на мономер и спонтанно в соответствии с уравнениями, приведенными ниже, каждая макромолекула должна содержать концевую винильную группу



Действительно, полимеры, полученные на нанесенных металлоорганических катализаторах, содержат в основном винильные группы (табл. 2); содержание винилиденовых и транс-виниленовых групп незначительно.

Как видно из представленных данных, содержание винильных групп в большинстве случаев велико даже для полимеров с очень высокой средневязкостной ММ. Это может быть связано с широким ММР в этих полимерах, в частности, с наличием низкомолекулярной фракции, в которой содержится основная часть двойных связей. Например, полимеры, полученные на катализаторах SiO₂:Zr(BH₄)₄ и SiO₂:TiCl₄:Zr(BH₄)₄

(табл. 2) и имеющие высокую средневязкостную ММ, содержат значительную долю фракции, растворимой в кипящем циклогексане ($M_v < 10^4$), 2,5 и 5,75% соответственно. После отделения этой фракции содержание двойных связей в этих образцах резко снижается (до 0,08 и до 0,37 на 1000 атомов С; катализаторы $\text{SiO}_2 : \text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ и $\text{SiO}_2 : \text{TiCl}_4 : \text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ соответственно).

Широкое ММР этих полимеров характеризуется высоким значением реологического фактора ($\text{ИР}^{10} : \text{ИР}^{2,16} > 15$) [12]. Если величину среднечисленной ММ рассчитать в предположении о том, что каждая полимерная цепь содержит одну двойную связь, то соотношение M_v/M_n составит величину 20–40 (катализаторы $\text{SiO}_2 : \text{TiCl}_4 : \text{Zr}(\text{BH}_4)_4$; $\text{SiO}_2 : \text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ соответственно).

Широкое ММР полимеров, проявляющееся в высоком значении реологического фактора и повышенном содержании винильных групп, является одной из особенностей нанесенных металлоорганических катализаторов. Это свидетельствует о неоднородном составе активных центров этих систем, что связано с неоднородностью состава, координационного состояния и степени окисления ионов переходного металла в поверхностных металлоорганических соединениях в этих системах [5]. Однако имеются определенные возможности регулирования ММР полимеров, получаемых на этих системах. ММР сужается при использовании в качестве носителя окиси алюминия вместо силикагеля (табл. 2, опыты 1, 2 и 7, 8) и зависит от состава наносимого комплекса.

Авторы благодарны З. К. Букатовой за помощь в исследовании полимеров, К.-Х. Тиле, К. Г. Мякишеву за синтез бензильных и тетрагидроборатных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Karol F. J., Karapinka G. L., Wu Ch., Dow A. W., Johnson R. N., Carrick W. L. *J. Polymer Sci. A-1*, 1972, № 10, p. 2621.
2. Ермаков Ю. И., Лазуткин А. М., Демин Э. А., Грабовский Ю. П., Захаров В. А. *Кинетика и катализ*, 1972, т. 13, № 6, с. 1422.
3. Ballard D. G. H. *Advances Catal.*, 1973, v. 23, p. 263.
4. Ballard D. G. H. In: *Coordination Polymerisation*/Ed. Chien J. C. W. N. Y.: Academic Press, 1975, p. 223.
5. Zakharov V. A., Yermakov Yu. I. *Catal. Rev. Sci. Ingng*, 1979, v. 19, p. 67.
6. Захаров В. А., Дудченко В. К. В кн.: Катализаторы, содержащие закрепленные комплексы. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1980, ч. 1, с. 189.
7. Wilke J. G., Bogdanovic B., Hardt P., Heimbach P., Keim W., Kroner M., Oberkirch W., Tanaka K., Steinrucke S., Walter S., Zimmerman H. *Angew. Chemie*, 1966, B. 78, S. 157.
8. Reid W. E., Bish I. M., Bremmer A. J. *Electrochem. Soc.*, 1957, v. 104, № 1, p. 21.
9. Zucchini U., Albizzati E., Giannini U. *J. Organomet. Chem.*, 1971, v. 26, № 3, p. 357.
10. Zakharov V. A., Yermakov Yu. I. *J. Polymer Sci. A-1*, 1971, № 11, p. 3129.
11. Wesslau H. *Makromolek. Chem.*, 1956, B. 20, S. 11.
12. Mortimer G. A. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1976, v. 20, № 1, p. 55.
13. Гольденберг А. Л., Таругина Л. И., Фраткина Г. П. В кн.: Молекулярная спектроскопия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1960, с. 118.
14. Натта Дж., Паскуони И. В кн.: Катализ. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 7.
15. Захаров И. И., Шепелев С. Н., Букатов Г. Д., Захаров В. А. В кн.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1980, сб. VIII, с. 19.

Институт катализа
СО АН СССР

Поступила в редакцию
14.VIII.1982

STUDY OF REACTIONS OF LIMITATION OF GROWTH OF THE POLYMER CHAIN DURING POLYMERIZATION OF ETHYLENE ON SUPPORTED ORGANOMETALLIC CATALYSTS

Zakharov V. A., Yechevskaya L. G., Nesterov G. A.,
Dudchenko V. K., Lesnikova N. P.

Summary

The reactions of limitation of growth of the polymer chain during polymerization of ethylene on some supported organometallic and tetrahydroborate catalysts have been studied. The main reactions of chain transfer were determined, and the ratios of rate constants of spontaneous chain transfer and transfer to the monomer to the rate constant of chain propagation were evaluated. The data about molecular structure of obtained polymers are presented.