

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XXVI

1984

№ 7

УДК 541.64:547.313.2:546(46+881)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ
НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ХЛОРИД ВАНАДИЯ И ХЛОРИД МАГНИЯ

Микенас Т. Б., Захаров В. А.

В литературе описаны высокоактивные катализаторы полимеризации олефинов, содержащие хлориды титана, нанесенные на хлорид магния [1] (титанмагниевые катализаторы). Сведения о нанесенных катализаторах, содержащих хлориды ванадия в сочетании с хлоридом магния, в литературе отсутствуют. В настоящей работе приведены данные о составе и свойствах высокоактивных катализаторов полимеризации этилена, получаемых нанесением тетрахлорида ванадия на высокодисперсный безводный хлорид магния (ванадиймагниевые катализаторы).

Четыреххлористый ванадий, полученный по методике [2], использовали в виде раствора в четыреххлористом углероде. Носитель состава $MgCl_2$ –П (П – углеводородная полимерная часть, составляющая 10% от веса носителя) синтезировали по методике [3] путем взаимодействия порошка магния с хлористым бутилом в соотношении 1:3 в среде гексана. Поверхность носителя $60\text{ m}^2/\text{г}$. Катализаторы получали взаимодействием VCl_4 с суспензией носителя в гексане при 293 – 373 К и промывали гексаном. Треххлористый ванадий получали разложением VCl_4 при 353 К. Содержание ванадия в катализаторах определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии на приборе «Сатурн». Спектры ЭПР катализаторов регистрировали на спектрометре IES-3BS-Q при 77 К¹.

Полимеризацию этилена проводили в стальном реакторе объемом 0,7 л при интенсивном перемешивании в среде гексана при постоянном давлении и 353 К. Вязкость ПЭ определяли в декалине при 408 К.

Нанесение на высокодисперсный хлорид магния VCl_4 и $VOCl_3$, которые сами по себе в сочетании с три-изо-бутилалюминием практически не активны при 353 К [4], позволяет получить высокоактивные катализитические системы (таблица). Их активность в полимеризации этилена более чем на два порядка выше, чем у массивного VCl_4 и сопоставима с активностью нанесенного титанмагниевого катализатора, полученного по методике [3] адсорбцией $TiCl_4$ на тот же носитель (таблица). Максимальное количество VCl_4 , прочно адсорбирующегося носителем и не удаляемого промывкой катализатора гексаном, составляет 1,2 вес.% V или 0,004 ммоля $VCl_4/\text{м}^2$, если нанесение осуществляется при комнатной температуре. Аналогичные результаты получены при адсорбции $TiCl_4$ на тот же носитель (1,1 вес.% Ti или 0,004 ммоль $TiCl_4/\text{м}^2$). Содержание ванадия в катализаторе можно увеличить, если повысить температуру взаимодействия хлорида ванадия с носителем до 313 – 373 К. В этих условиях, судя по изменению окраски катализатора до фиолетовой, протекает разложение VCl_4 до твердого $VOCl_3$, осаждающегося на поверхности хлорида магния. В отличие от ванадиймагниевой системы при нанесении при

¹ Авторы благодарны В. А. Полубоярову за снятие спектров ЭПР.

повышенных температурах термически более стабильного $TiCl_4$ не удается повысить содержание титана в катализаторе.

По данным ЭПР, при содержании ванадия в катализаторе 0,1 вес.% он стабилизируется в виде изолированных парамагнитных ионов. При повышении содержания ванадия до 1,2% интенсивность сигнала ЭПР не меняется. Очевидно, большая часть VCl_4 находится в этих образцах в форме поверхностных ассоциатов, содержащих обменно связанные ионы ванадия.

Активность ванадиймагниевых катализаторов, отнесенная на единицу веса ванадия максимальна при содержании ванадия 0,1 вес.%, постоянна

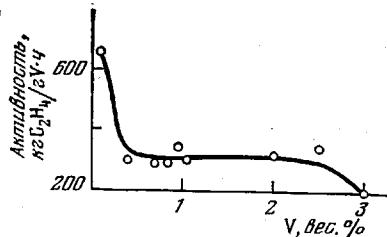


Рис. 1

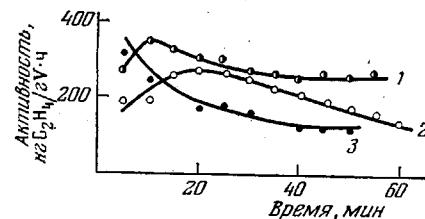


Рис. 2

Рис. 1.. Зависимость активности катализатора ($VCl_4 : MgCl_2$) - П от содержания ванадия в катализаторе при 353 К, давлении этилена 7,5 атм, $[Al(изо-Bu)] = 9,8$ ммоль/л

Рис. 2. Зависимость активности катализатора от времени реакции. Катализатор - ($VCl_4 : MgCl_2$) - П содержит 0,8 вес.% V при концентрациях три-изо-бутилалюминия 1,6 (1), 9,8 (2) и 32 ммоль/л (3); соотношение Al:V составляет 118 (1), 383 (2) и 1600 (3)

в области 0,4–2,5% V и снижается при дальнейшем увеличении содержания ванадия (рис. 1). Сопоставляя эти данные с данными ЭПР, можно сделать вывод о том, что активные центры этих систем образуются как из изолированных ионов V^{+4} , так и из поверхностных ассоциатов четыреххлористого ванадия. Как отмечалось выше, при содержании ванадия более 1,2 вес.% он находится в форме VCl_3 . Данные об одинаковой активности катализаторов, содержащих 0,4–2,5% V, позволяют предполагать, что во всех случаях активным компонентом этих систем является высокодисперсный VCl_3 , стабилизированный на поверхности носителя. VCl_3 образуется непосредственно в процессе нанесения VCl_4 (при содержании $V > 1,2$ вес.%) или при последующем взаимодействии катализатора с алюминийсодержащим сокатализатором (при содержании $V < 1,2$ вес.%).

На нанесенных ванадиймагниевых катализаторах, так же как и при использовании VCl_3 , образуется сверхвысокомолекулярный ПЭ, нерастворимый в декалине при 408 К ($[\eta] > 40$ дл/г). Кинетика полимеризации

Таблица

Активность различных катализаторов полимеризации этилена
и вязкость ПЭ

(Концентрация катализатора 0,05–0,1 г/л, $[Al(изо-Bu)] = 5$ ммоль/л)

Катализатор	Содержание Me * в катализаторе, вес. %	Активность		$[\eta]$, дл/г
		$\frac{\text{кг } C_2H_4}{\text{гК} \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}}$	$\frac{\text{кг } C_2H_4}{\text{гMe} \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}}$	
($VCl_4 : MgCl_2$) - П	2,0	1,40	72,0	>40
($VOCl_3 : MgCl_2$) - П **	1,5	0,52	34,4	>40
VCl_3	32,4	0,058	0,18	>40
($TiCl_4 : MgCl_2$) - П	1,1	1,03	91,0	12

* K – катализатор; Me=V, Ti.

** Катализатор приготовлен Л. А. Сергеевой.

этилена на ванадиймагниевых катализаторах также имеет много общего с кинетикой полимеризации на VCl_3 [5, 6]. В частности, аналогично VCl_3 активность нанесенных ванадиймагниевых систем снижается в следующем ряду сокатализаторов: $Al(iso-Bu)_3 > AlEt_3 > AlEt_2Cl$. При увеличении концентрации алюминийорганического сокатализатора активность ванадиймагниевого катализатора снижается в основном за счет увеличения участка нестационарности на кинетических кривых (рис. 2). Аналогичное доведение каталитической системы VCl_3-AlR_3 , исследованной в работе [5], связывают сdezактивацией активных центров за счет восстановления V^{+3} до V^{+2} .

Таким образом, нанесение VCl_3 и $VOCl_3$ на высокодисперсный безводный хлорид магния позволяет получить высокоактивные и достаточно стабильные при 353 К катализаторы полимеризации этилена. Кинетические особенности процесса полимеризации и данные о составе катализаторов позволяют предполагать, что активным компонентом этих систем является высокодисперсный VCl_3 , стабилизированный на поверхности хлорида магния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск: Наука, 1980, с. 135.
2. Руководство по препаративной неорганической химии / Под ред. Брауэра Т. М.: Изд-во иностр. лит., 1956, с. 896.
3. Захаров В. А., Махтарулин С. И., Ермаков Ю. И., Никитин В. Е. А. с. 726702 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1980, № 29.
4. Bier G., Gumboldt A., Schleitze G. Makromolek. Chem., 1962, B. 58, S. 43.
5. Новокшонова Л. А., Берсенева Г. П., Цветкова В. И., Чирков Н. М. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 3, с. 562.
6. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976, с. 149.

Институт катализа СО АН СССР

Поступила в редакцию
7.1.1983

УДК 541.64:620.192.5

КРУПНОМАСШТАБНЫЕ РЕЛЬЕФЫ ПОВЕРХНОСТИ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ НАБУХАНИЯ СПИТЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Патрикеев Г. А., Буй Чыонг, Кондратов А. П.

Характерный «сетчатый узор», возникающий на поверхности набухающей в растворителе резины, впервые был обнаружен еще в 1918 г. и получил специальное название «ретикуляция» [1]. Ретикуляцию подробно изучали при набухании желатинового слоя фотопленок в воде [2]. Была разработана методика контрастирования поверхности набухающих эластомеров и оценены размеры отдельных элементов рельефа [3]. Новизна данного исследования состоит в применении метода «адгезионных структурных методов» [4], который позволил изучить особенности начальной стадии набухания спищих эластомеров в растворителях, ввести количественные характеристики рельефов набухающей поверхности и предложить классификацию крупномасштабных рельефов.

Изучали начальную стадию набухания модельных спищих эластомеров и резин промышленного изготовления на основе НК, СКИ-3, СКД, наирита, дивинилстирольного, дивинилнитрильного каучуков и бутилкаучука. В качестве растворителей использовали ряд жидкостей, перечисленных в таблице. Образцы вырубали из пластиин