

УДК 541(64+127):547(313.1+254.6)

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РОСТА  
МАКРОЦЕПИ ПРИ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ЭТИЛЕНА  
НА ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ**

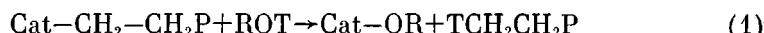
Злотников Л. М., Баулин А. А., Соколов В. Н.,  
Григорьев В. А., Будтов В. П.

Определены концентрации активных центров и константы роста полимеризации этилена для титан-магниевых катализаторов  $TiCl_4/MgCl_2 \cdot P$  и  $TiCl_{4-n}(OPh)_n/MgCl_2 \cdot P$ , где  $P$  – полимерный углеводород. Значения константы роста для двух катализаторов, активированных  $Al(i-Bu)_2H$ , составляют при 353 К соответственно  $1500 \pm 680$  и  $8100 \pm 3700$  л/моль·с. Изменение концентрации  $Al(i-Bu)_2H$  не сказывается на константе роста, но влияет на концентрацию активных центров. Для второго катализатора при переходе от  $Al(i-Bu)_2H$  к  $Al(Et)_2Cl$  константа роста при 358 К изменяется до  $2800 \pm 1200$  л/моль·с, что указывает на биметаллическую природу активных центров.

Одна из основных проблем, возникающих при исследовании кинетики и механизма катализической полимеризации – определение концентрации активных центров  $c_p$  и констант скорости реакции роста макрополиэтилена  $k_p$ . Исключительная значимость получения информации о  $c_p$  и  $k_p$  обусловлена возможностью определения абсолютных значений основных кинетических характеристик катализитических систем, корректной оценки различия активности последних. Кроме того, методические аспекты определения  $c_p$  в сочетании с результатами применения указанных методов дают ценную информацию о природе и типах активных центров [1].

Одним из наиболее распространенных способов определения значений  $c_p$  и  $k_p$  для процесса катализической полимеризации олефинов является так называемый метод стопперов, основанный на введении радиоактивной метки в растущую полимерную цепь  $P$  в акте обрыва.

Обычно используются низшие спирты ( $C_1-C_4$ ), с которыми протолиз  $Ti-C$ -связи проходит количественно [2], меченные тритием по гидроксилу



Основная трудность определения  $c_p$  по этому методу связана с наличием в зоне реакции двух типов металлополимерных связей, реагирующих со стоппером: активных  $Ti-C$  (т. е.  $c_p$ ) и неактивных  $Al-C$ , образовавшихся при переносе растущей полимерной цепи на алюминийорганическое соединение с константой скорости данной реакции  $k_0^{Al}$



Отсюда общее число металлополимерных связей [МПС] к моменту времени  $\tau$  будет равно

$$[MPS_\tau] = c_p + [N_{Al}]_\tau, \quad (3)$$

где  $[N_{Al}]_\tau$  – количество полимерных цепей, перенесенных на алюминийорганические соединения.

Для раздельного определения концентрации металлополимерных связей каждого типа предложено [2] экстраполировать к нулевой концентра-

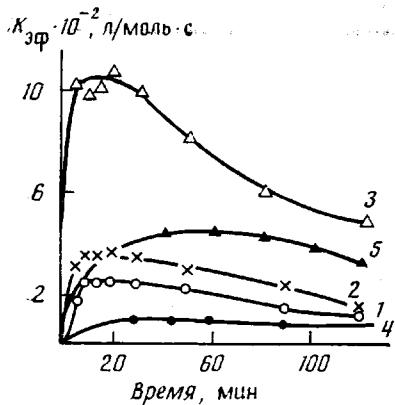


Рис. 1

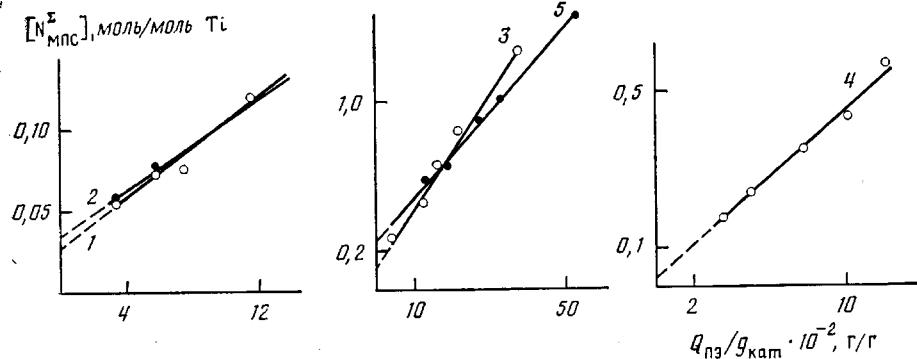


Рис. 2

ции полимера линейный участок зависимости  $[N_{MPC}^2] = f(Q)$ , где  $Q$  — выход полимера за время  $\tau$ , получая при этом значение  $[MPC]$ , принадлежащих только начавшим рост макромолекулам, т. е.  $c_p$ . Из указанной зависимости также может быть определена  $k_{p,Al}$ , что является дополнительным преимуществом метода. В настоящей работе данный вариант метода стопперов использовался для определения кинетических характеристик полимеризации этилена для ряда высокоактивных катализитических систем, основанных на нанесенных титан-магниевых катализаторах.

Методики очистки реагентов и проведения полимеризации этилена (в режиме сuspension, в среде *n*-гексана) изложены в работе [3]. Титан-магниевые катализаторы (ТМК) общей формулы  $TiCl_4/MgCl_2 \cdot P$ , где  $P$  — полимерный углеводород (0,8% Ti (ТМК-1)) и  $TiCl_{4-n}(OPh)_n/MgCl_2 \cdot P$  ( $n \approx 1$ ; 1,1% Ti (ТМК-2)), получали по методике [4]. В качестве стоппера использовали  $C_2H_5OT$  с удельной радиоактивностью  $1,7 \cdot 10^{10}$  имп/мин·моль.  $C_2H_5OT$  вводили в зону реакции в количествах в 5–10 раз превышающих концентрацию алюминийорганического соединения, после удаления большей части мономера. Для измерения радиоактивности стоппера и образцов ПЭ, полученных при обрыве полимеризации, использовался автоматический жидкостный сцинтилляционный спектрометр SL-30. Подготовку образцов ПЭ для анализа проводили по методике [5, 6]. Использовали значение изотопного кинетического эффекта, учитывающего реакцию между легким изотопом водорода и тритием, полученное в работах [5, 6] и равное 1,3.  $[MPC]$  рассчитывали по формуле, приведенной в работе [5].

Необходимым условием корректного применения метода стопперов является обрыв полимеризации в промежутки времени, соответствующие стационарным значениям скорости полимеризации  $w$ . Действительно, физический смысл экстраполяции зависимости  $[N_{MPC}^2] = f(Q)$  к нулевому выходу полимера основан на предположении, что в условиях, когда  $w$  стационарна,  $c_p$  и  $k_p$  — постоянные величины, а приращение  $[N_{MPC}^2]$  свя-

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации этилена в гексане (0,1 л), при давлении 0,69 МПа,  $c_m = 0,428$  моль/л. Условия полимеризации: 1 — I, ТМК-2, 353 К,  $[Al(i-Bu)_2H] = 0,15$  г/л; 2 — II, ТМК-2, 358 К,  $[Al(i-Bu)_2H] = 0,15$  г/л; 3 — III, ТМК-2, 358 К,  $[Al(i-Bu)_2H] = 0,30$  г/л; 4 — IV, ТМК-2, 358 К,  $[Al(Et)_2Cl] = 0,26$  г/л; 5 — V, ТМК-1, 353 К,  $[Al(i-Bu)_2H] = 0,15$  г/л. Обозначения I–V соответствуют номеру системы в таблице

Рис. 2. Зависимость  $[N_{MPC}^2]$  от удельного выхода ПЭ для систем I (1), II (2), III (3), IV (4) и V (5)

**Кинетические характеристики некоторых элементарных реакций  
сuspensionной полимеризации этилена на катализитических системах,  
включающих ТМК**

| Система, № | $k_{\text{эфф}}^*$ | $c_p$ ,<br>моль<br>моль Ti | $k_p \cdot 10^{-3}$ | $k_0^{\text{Al}}$ |
|------------|--------------------|----------------------------|---------------------|-------------------|
|            | л<br>моль·с        |                            | л/моль·с            |                   |
| I          | 250±10             | 0,03±0,01                  | 8,1±3,7             | 1,78              |
| II         | 350±10             | 0,036±0,004                | 9,7±1,3             | 1,74              |
| III        | 1025±40            | 0,109±0,037                | 9,4±3,5             | 3,06              |
| IV         | 85±3               | 0,03±0,01                  | 2,8±1,2             | 1,21 **           |
| V          | 410±30             | 0,27±0,1                   | 1,5±0,68            | 0,66              |

\*  $k_{\text{эфф}} = w/c_M$ , где  $c_M$  — концентрация этилена в зоне реакции (в *n*-гексане).

\*\* Размерность величины — (л/моль·с)<sup>1/2</sup>, что связано с существованием  $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$  в форме димера [7, с. 9]. Авторами принято, что  $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}$  существует в реальной полимеризационной системе в форме мономера [8].

зано только с передачей растущих макроцепей на алюминийорганическое соединение.

На рис. 1 представлены кинетические кривые полимеризации этилена на катализаторах ТМК-1 и ТМК-2, активированных  $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}$  и  $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ . Варьируемыми параметрами также являлись температура полимеризации и концентрация  $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}$ . Вид кинетических кривых указывает как на существенно неидентичный характер данных катализитических систем, так и на нестационарный характер полимеризации этилена с их участием. В этой связи стоппер вводился в зону реакции в промежутки времени, соответствующие стационарным ( $w=\text{const}\pm 10$  отн. %) участкам в целом нестационарной полимеризации. На рис. 2 приведены зависимости  $[N_{\text{мпс}}^x] = f\left(\frac{Q_{\text{пз}}}{g_{\text{кат}}}\right)$  для изученных катализитических систем и

условий процесса. Рассчитанные с учетом среднеквадратичных отклонений значения  $c_p$ ,  $k_p$  и  $k_0^{\text{Al}}$  представлены в таблице.

Переходя к анализу полученных результатов, необходимо отметить, что введение феноксильного лиганда в координационную сферу атома титана ТМК благотворно сказывается на реакционной способности в акте роста макроцепи: значения  $k_p$  увеличиваются в ~5 раз относительно немодифицированного аналога. Изменение концентрации алюминийорганического соединения не сказывается на величине  $k_p$ , но влияет на  $c_p$ .

Тот факт, что с увеличением  $[\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}]$  от 0,15 г/л до оптимальной концентрации 0,3 г/л  $c_p$  возрастает непропорционально (в ~3 раза) может быть связан с существованием так называемой пороговой концентрации алюминийорганического соединения (ниже которой полимеризация практически не идет), равной в условиях эксперимента ~0,06 г/л. Аналогичным образом, т. е. несоответствием между физической и действующей  $[\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}]$ , может объясняться зависимость  $k_0^{\text{Al}}$  от  $[\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}]$ . Обращает на себя внимание, что замена  $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}$  на  $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$  в качестве сокатализатора катализитической системы, основанной на ТМК-2, приводит к значительному (почти на порядок) снижению активности. Это связано с уменьшением как  $c_p$ , так и  $k_p$ . Зависимость  $k_p$  от типа алюминийорганического соединения указывает на биметаллическое строение активных центров (по крайней мере части из них) данных катализитических систем.

Меньшую концентрацию активных центров в случае катализитической системы II по сравнению с системой V можно объяснить возрастающими стерическими затруднениями при формировании активных центров вследствие больших геометрических размеров феноксильного производного титана по сравнению с его тетрахлоридом.

В последнем случае высокая степень эффективного использования Ti (для ряда ТМК до 60–70% последнего входит в состав активных центров [1]) достигается из-за подобия слоистой структуры  $\text{TiCl}_3$  и  $\text{MgCl}_2$  и

близости ионного радиуса  $Mg^{2+}$  и  $Ti^{3+}$  (0,65 и 0,68 Å соответственно) [9]. что благоприятствует структурному связыванию галогенидов титана и магния [10].

Возвращаясь к отмеченному выше факту значительного увеличения  $K_p$  при введении феноксильного лиганда в координационную сферу атома титана ТМК, необходимо отметить, что в настоящее время невозможno дать однозначную интерпретацию данному эффекту. Для классических (не нанесенных на соединения магния в качестве носителей) катализитических систем Циглера – Натта отмечено, что арилоксипроизводные титана характеризуются большей активностью, чем аллокситаны [11, 12]. Это объясняется авторами работы [13] понижением энергетического барьера внедрения олефина по связи Ti–C благодаря π-сопряжению электронной пары атома кислорода с ароматической системой. Интересно, что в работе [13] установлено увеличение  $k_p$  симбатно числу замещенных феноксильных лигандов для катализитических систем  $Ti(Cl)_x(OPh)_y + Al(Et)_2Cl$ .

В работе [14] исследовано влияние лигандного окружения атома Ti для ряда ТМК, полученных совместным размолом соединения Ti и  $MgCl_2$ . В частности, установлено, что активность катализитических систем  $TiCl_4/MgCl_2$  и  $Ti(OPh)_4/MgCl_2$ , активированных  $Al(i-Bu)_3$ , практически одинакова. Идентичными по форме оказались также и кинетические кривые полимеризации этилена.

При сопоставлении результатов исследования авторов работы [14] и полученных в настоящей работе, необходимо учитывать как различие состава титановой компоненты (в работе [14] нет данных о катализитических свойствах системы  $TiCl_3 \cdot OPh(MgCl_2 + Al(i-Bu)_3)$ ), так и неидентичный характер самого носителя. В нашем случае последний содержит помимо  $MgCl_2$  еще и ~10 вес.% полимерного углеводорода, образовавшегося в результате полирекомбинации алкильных радикалов или полимеризации образовавшихся из них олефинов при разложении несольватированного  $MgBuCl$  с избытком  $BuCl$  [15].

Необходимо отметить развивающиеся в последние годы представления об активирующем влиянии протонов в катализитических процессах типа Циглера – Натта [16]. Согласно данной концепции, взаимодействие алюминийорганической компоненты гомогенных систем Циглера – Натта с кислотами Бренстеда (например, водой), присутствующими в реакционной среде в виде примесей, приводит к появлению ионов  $H^+$ , а протонирование находящихся в системе Ti – Al комплексов обеспечивает их активацию в процессе полимеризации олефинов. Квантохимические расчеты показали [17], что при одинаковых зарядах на атомах кислорода магнийсодержащий носитель может обеспечить большую концентрацию протонированных форм поверхностного активного комплекса (это равноценно возрастанию реакционной способности «усредненного» активного комплекса – на основе его протонированной и непротонированной форм, взаимодействующих с ROT при определении  $c_p$ ) из-за более сильного ковалентного взаимодействия  $O-H^+$ . Подобным образом в рамках данной концепции промотирующее действие феноксильного лиганда на  $K_p$  может объясняться фиксацией протонов на атоме кислорода группы  $OPh$ , что в сочетании с аналогичной ролью  $MgCl_2$ -носителя оказывает синергический эффект на значение  $K_p$ .

Авторы благодарят С. Н. Торопова за проведение радиохимических измерений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tait P. J. T. // Preparation and Properties of Stereoregular Polymers. Dordrecht, 1979. S. 85.
2. Schecko H., Jung K. A., Kern W. // Coordination Polymerization/Ed. by Chien J. C. W. N. Y., 1975. P. 73.
3. Злотников Л. М., Семенова А. С., Пономарева Е. Л., Стефанович Л. Г., Будтов В. П. // Науч. тр. ОНПО «Пластполимер». Л., 1984. С. 8.
4. Махтаруллин С. И., Захаров В. А., Ермаков Ю. И., Никитин В. Е., Сушилина А. Н., Сергеев В. А., Поляков А. В., Пилиповский В. И., Семенова А. С. А. с. 636020 СССР // Б. И. 1978. № 45. С. 29.

5. Баулин А. А., Соколов В. Н., Семенова А. С., Чирков Н. М., Шалаева Л. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 46.
6. Баулин А. А., Буданова М. А., Иванчев С. С., Соколов В. Н., Ерофеев Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1654.
7. Корнеев Н. Н., Попов А. Ф., Кренцель Б. А. Комплексные металлорганические катализаторы. Л., 1969. С. 207.
8. Злотников Л. М., Пономарева Е. Л., Махтарулин С. И., Семенова А. С., Будтов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 1. С. 14.
9. Haward R. N., Roper A. N., Fletcher K. L. // Polymer. 1973. V. 14. № 8. P. 365.
10. Захаров В. А. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 4. С. 892.
11. Сангалов Ю. А., Ильясова А. И., Минскер К. С. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 4. С. 772.
12. Новаковская М., Чая К., Маковски М., Марценкевич К., Майзнер Л. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2243.
13. Щегот К., Новаковска М., Крюгер А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 2251.
14. Zucchini U., Cuffiani I., Pennini G. // Macromol. Chem. Rapid Commun., 1984. V. 9, № 5, P. 567.
15. Никитин В. Е., Махтарулин С. И., Хмелинская А. Д., Захаров В. А. // Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Научные основы приготовления катализаторов». Новосибирск, 1983. С. 212.
16. Фушман Э. Л., Щупик А. Н., Львовский В. Э., Борисова Л. Ф. // Гомо- и сополимеризация  $\alpha$ -олефинов на комплексных катализаторах. М., 1983. С. 86.
17. Львовский В. Э., Баулин А. А., Иванчев С. С. // Механизм каталитических реакций. Ч. II. Матер. III Всесоюз. конф./Под ред. Борескова Г. К. Новосибирск. 1982. С. 183.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
17.VI.1986

### DETERMINATION OF KINETIC CHARACTERISTICS OF MACROCHAIN GROWTH FOR SUSPENSION POLYMERIZATION OF ETHYLENE ON TITANIUM-MAGNESIUM CATALYTIC SYSTEMS

Zlotnikov L. M., Baulin A. A., Sokolov V. N., Grigor'ev V. A., Budtov V. P.

#### Summary

The concentrations of active centres and growth constants for polymerization of ethylene on titanium-magnesium catalysts:  $TiCl_4/MgCl_2 \cdot P$  and  $TiCl_{4-n}(OPh)_n/MgCl_2 \cdot P$  ( $n \sim 1$ ,  $P$  is a polymer hydrocarbon) have been determined. The growth constant values for two catalysts activated by  $Al(i-Bu)_2H$  at 353 K are equal to  $1500 \pm 680$  and  $8100 \pm 3700$  l/mol·s correspondently. The change of  $Al(i-Bu)_2H$  concentration does not affect the growth constant, but affects the concentration of active centres. For the second catalyst the transition from  $Al(i-Bu)_2H$  to  $Al(Et)_2Cl$  at 358 K is accompanied by the change of the growth constant to  $2800 \pm 1200$  l/mol·s. Such change points out the bimetallic nature of active centres.