

УДК 541.64:547.313.2

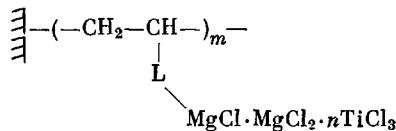
**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ
ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ
НА ПОЛИМЕРНЫХ НОСИТЕЛЯХ**

Бочкин А. М., Помогайло А. Д., Дьячковский Ф. С.

Изучены основные закономерности полимеризации этилена под действием титан-магниевых катализаторов, иммобилизованных на полимерных носителях с функциональным покровом. Сопоставлены кинетические параметры полимеризации в присутствии титан-магниевых катализаторов на полимерных и неорганических носителях. Показана зависимость активности катализатора от количества закрепленного магния. Исследовано влияние условий полимеризации на молекулярную массу полиэтилена, полученного при полимеризации на титан-магниевом катализаторе на полимерном носителе. Рассчитаны константы передачи цепи на мономер, алюминийорганический сокатализатор и водород.

В настоящее время широко распространены нанесенные титан-магниевые катализаторы, полученные закреплением соединений титана на неорганических магнийсодержащих носителях или восстановлением галогенидов титана магнийорганическими соединениями [1–9]. В настоящем исследовании изучали кинетику полимеризации этилена на титан-магниевых катализаторах, нанесенных на полимерные носители (ПТМК), а также зависимость молекулярной массы образующегося полиэтилена от условий полимеризации.

Титан-магниевые катализаторы получали на поверхности полиэтилена с привитыми функциональными группами последовательным закреплением реагента Гриньера и четыреххлористого титана по методике, описанной ранее [10, 11]. Для синтеза ПТМК использовали носитель с различным типом функционального покрова – ПЭ с привитой полиакриловой кислотой (ПЭ – ПАК), поликалиловым спиртом (ПЭ – ПАС), полидиаллиламином (ПЭ – ПДАА), полиметилвинилкетоном (ПЭ – ПМВК). Полученные катализаторы содержали 0,13–0,92 ммоль/г магния и 0,036–0,38 ммоль/г титана. Строение катализатора можно представить общей схемой



Триэтилалюминий очищали вакуумной перегонкой ($T_{\text{кип}}=355\text{ K}/530\text{ Pa}$), органические растворители очищали по методикам [12]. Полимеризацию проводили в установке типа УВД-150 объемом 0,5 л при постоянной температуре и интенсивном перемешивании. Вязкость растворов полиэтилена измеряли в декалине при 135° ; молекулярную массу рассчитывали по соотношению $[\eta]=4,6\cdot 10^{-4}\cdot M_\eta^{0,73}$ [13].

На рис. 1 представлены кинетические кривые полимеризации этилена под влиянием ПТМК на носителях с различной природой функциональных групп (рис. 1, а) и различным количеством закрепленного Mg(II) на носителе ПЭ – ПАК (рис. 1, б). Как видно, все кривые имеют стационарный участок; наибольшей активностью (выход 55 г ПЭ на 1 г Ti·ч·атм) обладает образец ПТМК на ПЭ – ПАК, содержащий 0,57 ммоль/г магния и 0,042 ммоль/г титана, что примерно соответствует активности титан-магниевого катализатора на неорганическом носителе, синтезированного по методике [14]. По мере уменьшения количества закрепленного магния активность ПТМК быстро уменьшается, приближаясь к активности катализатора ПЭ – ($L\cdot\text{TiCl}_4$), не содержащего магния.

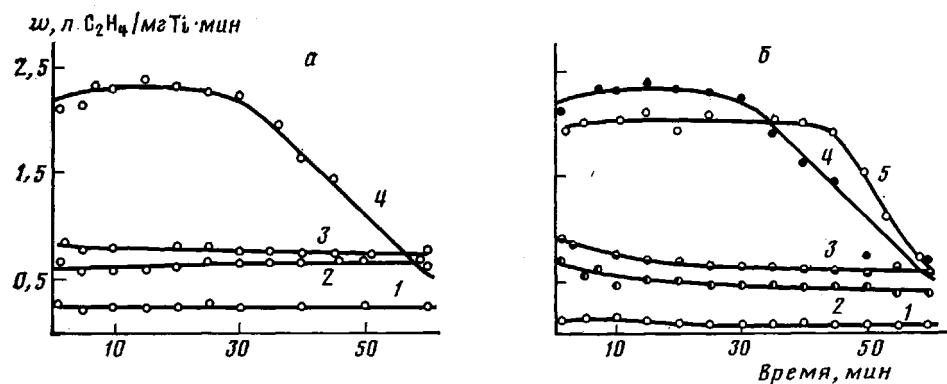


Рис. 1. Кинетика полимеризации этилена ПТМК в зависимости от типа носителя (а) и от содержания Mg на носителе ПЭ – ПАК (б) при 70° и $P_m=2$ атм. а: 1 – ПЭ – ПМВК, 2 – ПЭ – ПАС, 3 – ПЭ – ПДАА, 4 – ПЭ – ПАС. б: [Mg]=0,13 (1); 0,17 (2); 0,32 (3) и 0,57 ммоль/г (4); 5 – ТМК на MgCl₂. [AlEt₃]=44 ммоль/л

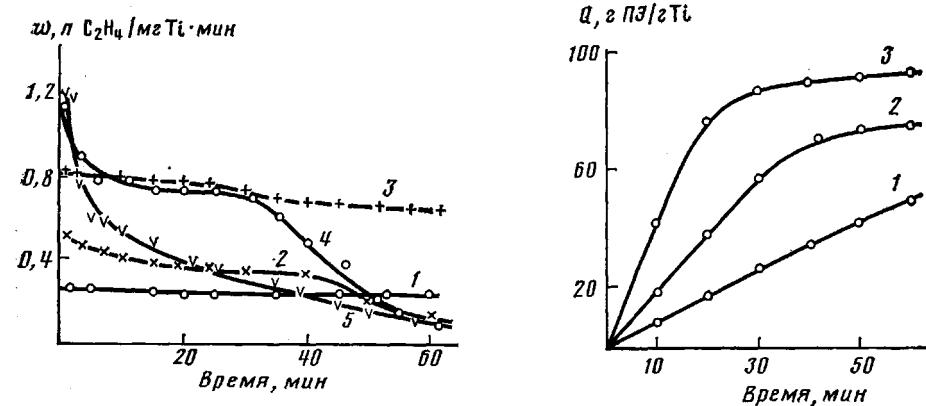


Рис. 2

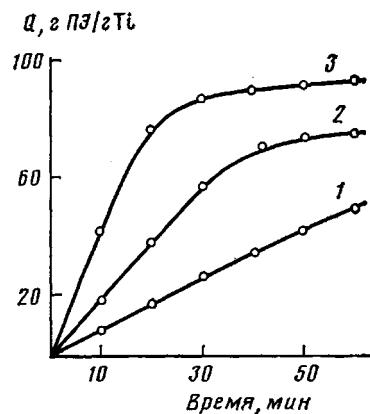


Рис. 3

Рис. 2. Кинетика полимеризации этилена ПТМК на носителе ПЭ – ПДАА. [Mg]=0,41; [Ti]=0,096 ммоль/г, $P_m=2$ атм. $T=50$ (1), 60 (2), 70 (3), 80 (4) и 90° (5)

Рис. 3. Выход полиэтилена Q (в кг на 1 г Ti) в процессе полимеризации на ПТМК при 70°. $P_m=2$ (1), 4 (2) и 8 атм (3)

Температура сложным образом влияет на вид кинетических кривых (рис. 2). В интервале 50–70° происходит увеличение стационарной скорости полимеризации от 0,25 л до 0,80 л С₂Н₄/мг Ti мин, а в интервале 70–90° наряду с увеличением начальной скорости полимеризации происходит быстрое сокращение стационарного участка вплоть до полного его исчезновения.

По зависимости начальной скорости полимеризации от температуры была оценена эффективная энергия активации полимеризации, которая оказалась равной 53,25 кДж/моль в интервале 50–70° и 19,14 кДж/моль в интервале 70–90°. Близкие значения E_a получены для полимеризации этилена на ТМК на неорганическом носителе в диапазоне 30–60° [15]. Понижение общей активности катализатора при повышенных температурах связано, вероятно, как с протеканием восстановления Ti до низших степеней окисления и возрастанием роли бимолекулярной дезактивации активных центров вследствие увеличения подвижности привитых фрагментов при набухании полимера-подложки в растворителе [16], так и с ухудшением массопереноса при высоких температурах [15].

Повышение концентрации мономера в интервале 0,12–0,48 моль/л ($P_m=2$ –8 атм) приводит к пропорциональному возрастанию начальной скорости полимеризации (рис. 3), что свидетельствует о первом порядке реакции по мономеру. В присутствии водорода стационарность скорости полимеризации не нарушается, происходит понижение молекулярной мас-

сы полиэтилена до $\bar{M}_n=4,8 \cdot 10^4$ и одновременное уменьшение выхода полимера в 1,5 раза при содержании водорода в газовой фазе 50 об. %. Для анализа зависимости молекулярной массы ПЭ от концентрации водорода использовали уравнение [17]

$$\frac{I}{\bar{P}} = \frac{I}{\bar{P}_0} + k_{H_2} \left(\frac{[H_2]}{[M]} \right)^\alpha, \quad (1)$$

где k_{H_2} представляет собой отношение константы скорости передачи цепи на водород $k_n^{H_2}$ к константе скорости роста k_p ; P — степень полимеризации в присутствии агента передачи цепи, \bar{P}_0 — степень полимеризации в отсутствие агента передачи цепи, $[M]$ — концентрация мономера, $[H_2]$ — концентрация водорода.

Уравнение (1) учитывает адсорбцию H_2 и мономера на активном центре как элементарную стадию акта передачи цепи. Если предположить, что изотермы адсорбции этилена и водорода подобны и следуют изотерме адсорбции Фрейндлиха, то α в уравнении (1) соответствует показателю степени в уравнении адсорбции. Учет адсорбции в большей степени отражает наблюдаемые закономерности передачи цепи. Характерно, что для мобильных систем $\alpha=0,52-0,53$ [17], а для иммобилизованных — близка к единице (0,85 для ПЭ — ПАС+VO(OC_2H_5)₃) [18]. Для исследуемой системы $\alpha=0,72$, т. е. близка к значению для иммобилизованных систем. Для синтеза полиэтилена с хорошими реологическими свойствами достаточно ввести в газовую фазу 11 об. % водорода. Повышенная чувствительность молекулярной массы полиэтилена к водороду при полимеризации на ПТМК (табл. 1) связана, по-видимому, с особенностями лигандного окружения активного центра в ПТМК. Наличие органических лигандов, вероятно, способствует адсорбции H_2 и, следовательно, повышению локальной концентрации водорода вблизи активного центра. Величина k_{H_2} , определенная согласно уравнению (1), составляет $1,4 \cdot 10^{-3}$.

Если принять $k_p=1,2 \cdot 10^4$ л/моль·с, которую авторы работы [3] определили радиохимическим методом для титан-магниевых катализаторов на неорганических носителях, и $\omega=5$ [3], то $k_n^{H_2}=17$ л/моль·с. Если рассчитать $k_n^{H_2}$ по данным, приведенным в работе [9], где в качестве катализатора использован продукт реакции $Mg(OC_2H_5)_2$ и $TiCl_4$, содержащий 9,5 вес. % титана в предположении, что k_p и ω такие же ($k_p=1,2 \cdot 10^4$ л/моль·с и $\omega=5$), то $k_n^{H_2}=52$ л/моль·с. Различия в приведенных константах скорости передачи цепи на водород могут быть связаны как с особенностями строения катализаторов (лигандное окружение активного центра) и условиями полимеризации, так и с различием ММР образующихся полимеров. Хотя в работе [9] не учитывали адсорбцию этилена и водорода на активном центре, использование уравнения (1) приводит к величине $\alpha=0,8$, т. е. весьма близкой к α для изученной системы.

Для определения констант скоростей передачи цепи применяли урав-

Таблица 2

Влияние концентрации водорода на молекулярную массу и ПТР полиэтилена, получаемого на ПТМК

(Условия полимеризации: ПТМК на ПЭ — ПАК, $[Mg]=0,57$ ммоль/г, $[Ti]=0,042$ ммоль/г, сокатализатор $AlEt_3$; 70°)

Концентрация этилена моль/л	Концентрация водорода моль/л	Мольное соотношение $[H_2] : [C_2H_4]$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	I_5^{190} , г/10 мин
0,122	0	0	605	Не течет
0,122	0,0013	0,011	266	0,05
0,122	0,0033	0,027	193	0,10
0,122	0,0065	0,053	138	0,23
0,122	0,013	0,107	59	1,80
0,122	0,026	0,243	48	22,00

нение

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{\Sigma w_n}{w_p \omega} = \frac{k_p^M}{k_p \omega} + \left(\frac{k_p^{cn}}{k_p \omega} + \frac{k_p^{Al} [Al]^{1/n}}{k_p \omega} \right) \frac{1}{[M]}, \quad (2)$$

которое учитывает передачу цепи на мономер, алюминийорганическое соединение и спонтанное ограничение цепи. Здесь \bar{P}_n — средневязкостная степень полимеризации, Σw_n и w_p — сумма скоростей реакций передачи цепи и скорость роста цепи соответственно, k_p , k_p^M , k_p^{cn} , k_p^{Al} — константы скоростей роста и передачи цепи на мономер, алюминийорганический сокаталлизатор, спонтанного ограничения цепи; ω — полидисперсность полимера; $[M]$ и $[Al]$ — концентрации мономера и алюминийорганического сокаталлизатора; $1/n$ — порядок реакции передачи цепи на сокаталлизатор.

В табл. 2 приведены значения молекулярной массы полиэтилена, полученного при различных концентрациях мономера. По графику зависимости $1/\bar{P}_n - 1/[M]$ при одинаковых остальных условиях определена k_p^M

$$\frac{k_p^M}{k_p \omega} = 3,6 \cdot 10^{-5}$$

При $k_p=1,2 \cdot 10^4$ л/моль·с и $\omega=5$ [3] $k_p^M=2,2$ л/моль·с, что несколько выше, чем для ТМК, полученного с использованием безводного $MgCl_2$ ($k_p^M=1,1$ л/моль·с [3]) и треххлористого титана ($k_p^M=0,84$ л/моль·с), хотя и полученных при более высокой температуре (80°). Использование $k_p=1,2 \cdot 10^4$ л/моль·с и $\omega=5$ в работе [2] приводит к значению $k_p^M=-0,65$ л/моль·с (ТМК на неорганическом носителе). С учетом особенностей строения катализаторов и условий полимеризации указанные константы — величины одного порядка.

В табл. 3 представлены данные по зависимости молекулярной массы полиэтилена от природы и концентрации алюминийорганического сокаталлизатора (АОС). Используя то же уравнение для средневязкостной степени полимеризации (2), по графику зависимости $1/\bar{P}_n - [Al]^{1/n}/[M]$ определили константы передачи цепи на АОС. Принимая $1/n=1/2$ для $Al(CH_3)_3$ и $1/3$ для Al (изо- C_4H_9) $_2H$ [19] получим: для $Al(CH_3)_3$, $k_p^{Al}=-5,2 \cdot 10^{-6} \cdot k_p \cdot \omega=0,31$ л $^{1/2}$ /моль $^{1/2}$ ·с; для Al (изо- C_4H_9) $_2H$ $k_p^{Al}=1,2 \cdot 10^{-5} \cdot k_p \cdot \omega=0,69$ л $^{1/3}$ /моль $^{1/3}$ ·с. При расчете использовали значения k_p и ω из работы

Таблица 2

Молекулярная масса полиэтилена, полученного при различных концентрациях мономера с использованием ПТМК

(Условия полимеризации: ПТМК на ПЭ — ПДАА, $[Mg]=0,41$ ммоль/г, $[Ti]=0,096$ ммоль/г, сокаталлизатор — $AlEt_3$; 70°)

Концентрация этилена, моль/л	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	Концентрация этилена, моль/л	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
0,122	7,6	600	0,488	8,7	730
0,244	8,2	666			

Таблица 3

Зависимость молекулярной массы полиэтилена, полученного на ПТМК, от природы и концентрации АОС

(Условия полимеризации: $P_m=2$ ат, ПТМК на ПЭ — ПАК, $[Mg]=0,57$ ммоль/г, $[Ti]=0,042$ ммоль/г; 70°)

Опыт, №	АОС	$[AOCl]$, ммоль/л	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	Опыт, №	АОС	$[AOCl]$, ммоль/л	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
1	$AlMe_3$	41,6	11,2	1020	6	Al (изо- Bu) $_2H$	30,8	9,0	756
2	$AlMe_3$	116,0	9,5	815	7	Al (изо- Bu) $_3$	23,6	10,5	928
3	$AlMe_3$	174,0	9,1	774	8	Al (изо- Bu) $_3$	32,2	10,0	874
4	Al (изо- Bu) $_2H$	7,7	11,7	1080	9	$AlEt_3$	21,0	7,0	536
5	Al (изо- Bu) $_2H$	15,5	10,1	880					

[3]. Полученная величина $k_{\text{п}}^{\text{Al}}$ для Al (изо- C_4H_9)₂Н довольно близка к $k_{\text{п}}^{\text{Al}}$, найденной в работе [5] $k_{\text{п}}^{\text{Al}}/k_{\text{p}}\omega = 0,41 \cdot 10^{-5}$, авторы которой использовали титан-магниевый катализатор на безводном MgCl_2 в качестве носителя.

В стационарных условиях скорость полимеризации определяется выражением $w = k_{\text{p}} n_{\text{p}} C_{\text{m}}$.

Для ПТМК на ПЭ – ПАК ($[\text{Mg}] = 0,57$ ммоль/г и $[\text{Ti}] = 0,042$ ммоль/г) стационарная скорость полимеризации при 70° и $P_{\text{m}} = 2$ атм достигает 85 моль $\text{C}_2\text{H}_4/\text{моль Ti} \cdot \text{с}$.

Используя значение $k_{\text{p}} = 1,2 \cdot 10^4$ л/моль·с [3], можно приблизенно оценить долю активных центров в ПТМК 85 моль/моль·с/1,2 · 10⁴ л/моль·с · 0,12 моль/л = 0,059. На титан-магниевых катализаторах различного состава в сходных условиях при одной и той же k_{p} получаются $n_{\text{p}} =$ от 0,040 [1, 2] до 0,069 [3]. Если учесть, что поверхность носителя, определенная методом низкотемпературной адсорбции, составляет $4 \text{ м}^2/\text{г}$, каждый активный центр занимает ~ 270 квадратных ангстрем поверхности. Этого вполне достаточно для размещения всех активных центров на поверхности носителя мономолекулярным слоем даже с учетом сделанных допущений и оценок.

Таким образом, полученные ПТМК имеют подобные другим нанесенным титан-магниевым катализаторам кинетические параметры, активность, близкие константы скорости передачи цепи на мономер, водород, Al-органический сокатализатор, однако синтезированные катализаторы содержат малое количество магния, сопоставимое с концентрацией титана, и позволяют легко регулировать молекулярно-массовые параметры полиэтилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Boucher D. G., Parsons J. W., Haward R. N. // Makromolek. Chem. 1974. В. 175. С. 3461.
2. Баулин А. А., Соколов В. Н., Семенова А. С., Чирков Н. М., Шалаева Л. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 46.
3. Захаров В. А., Букатова З. К., Махтаруллин С. И., Чумаевский Н. Б., Ермаков Ю. И. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 3. С. 496.
4. Баулин А. А., Буданова М. А., Иванчев С. С., Соколов В. Н., Ерофеев Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1654.
5. Злотников Л. М., Пономарева Е. Л., Махтаруллин С. И., Семенова А. С., Будтов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 1. С. 14.
6. Zakharov V. A., Mahtarulin S. I., Yermakov Yu. I. // React. Kinetic Catal. Letters. 1978. V. 9. № 2. Р. 137.
7. Баулин А. А., Буданова М. А., Иванчев С. С. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 3. С. 638.
8. Zakharov V. A., Chumaevskii N. B., Mahtarulin S. I., Bukatov G. D., Yermakov Yu. I. // Reakt. Kinetic. Catal. Letters. 1976. V. 5. P. 429.
9. Böhm L. L. // Polymer. 1978. V. 19. № 5. P. 562.
10. Помогайло А. Д., Христостомов Ф. А., Лисицкая А. П., Бочкин А. М., Голубева Н. Д., Дьячковский Ф. С., Ениколовов Н. С. Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Ч. 1. Новосибирск, 1980. С. 151.
11. Бочкин А. М., Помогайло А. Д., Дьячковский Ф. С. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 28. № 4. С. 914.
12. Вайсбергер М., Прокшайэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958.
13. Henry P. M. // J. Polymer Sci. 1959. V. 36. № 130. Р. 3.
14. Захаров В. А., Ермаков Ю. И. // Катализаторы и каталитические процессы. Новосибирск, 1977. С. 135.
15. Семенова А. С., Григорьев В. А., Лейтман М. И., Парамонов Е. Я., Стефанович Л. Г., Коробова Н. М., Злотников Л. М. // Комплексные металлорганические катализаторы полимеризации олефинов. Вып. VIII. Черноголовка, 1980. С. 8.
16. Помогайло А. Д., Иржак В. И., Буриков В. И., Дьячковский Ф. С., Ениколовян Н. С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 5. С. 1160.
17. Mortimer G. A., Ort M. R., Mottas E. N. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1978. V. 16. № 9. Р. 2337.
18. Помогайло А. Д. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1981.
19. Корнеев Н. Н. Химия и технология алюминийорганических соединений. М., 1979. 256 с.

**POLYMERIZATION OF ETHYLENE IN THE PRESENCE
OF TITANIUM-MAGNESIUM CATALYSTS IMMOBILIZED
ON POLYMER CARRIERS**

Bochkin A. M., Pomogailo A. D., D'yachkovskii F. S.

S u m m a r y

The main regularities of polymerization of ethylene in the presence of titanium-magnesium catalysts immobilized on polymer carriers having functional covering have been studied. The kinetic parameters of polymerization for polymer and inorganic carriers are compared. The dependence of the catalyst activity on the amount of attached magnesium is shown. The influence of conditions of polymerization on MM of PE synthesized with the titanium-magnesium catalyst on the polymer carrier has been studied. The constants of chain transfer to monomer, organoaluminium cocatalyst and hydrogen have been calculated.