

УДК 541.64:547.313.3

© 1989 П. М. Недорезова, В. И. Цветкова, И. В. Колбанев,
Ф. С. Дьячковский

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ГРАФИТА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Исследовано влияние увеличения поверхности графита на активность катализитической системы $(C_2H_5)_2AlCl - TiCl_4$ и стереоспецифичность образующегося ПП при полимеризации пропилена в присутствии высокодисперсного графита. Показано, что в присутствии атомарно-чистого графита система максимально стереоспецифична. Определены оптимальные концентрации соединения переходного металла на поверхности графита. Использование высокодисперсного графита не только увеличивает выход ПП на 1 г катализатора, но и на грамм переходного металла, при этом получается материал, по свойствам не уступающий свойствам ненаполненного ПП.

При исследовании стереоспецифической полимеризации пропилена с использованием типичных систем циглеровского типа и различных носителей показано, что при закреплении металлокомплексных катализаторов на графите резко возрастает выход и стереорегулярность образующегося ПП [1–5]. Недавно аналогичный эффект был обнаружен при полимеризации бутена [6]. Эффект модифицирующего влияния слоистых соединений графита на стереоселективную полимеризацию изопропена наблюдали также в работе [7]. Выяснение роли слоистых носителей при формировании изоспецифических центров необходимо для определения путей получения новых высокоэффективных катализаторов полимеризации пропилена.

В работах [1–3] показано, что максимальная катализитическая активность на системе $(C_2H_5)_2AlCl - TiCl_4$ — графит при полимеризации пропилена наблюдается только в узком интервале соотношений титан : графит, соответствующем содержанию Ti 0,03–0,1 вес. %. В условиях максимальной активности система максимально стереоспецифична (образующийся полипропилен имеет степень изотактичности 96 вес. %). Графит, используемый в этих работах, имел поверхность 5–8 m^2/g и в результате синтеза, даже при проведении полимеризации в среде сжиженного мономера, получаются материалы с высоким содержанием графита (при времени полимеризации 1 ч материал содержит 15 вес. % графита). Для реализации катализитических возможностей системы $(C_2H_5)_2AlCl - TiCl_4$ — графит, т. е. для повышения выхода ПП на 1 г катализатора, необходимо было увеличить количество соединения переходного металла, закрепленного на графите, с сохранением высокой стереоспецифичности системы. Очевидно, одним из таких путей является увеличение поверхности носителя. Цель данной работы — исследование полимеризации пропилена на катализитической системе $(C_2H_5)_2AlCl - TiCl_4$ при использовании для закрепления катализатора графита с удельной поверхностью 200–400 m^2/g .

В работе использован искусственный графит марки ГМЗ с содержанием углерода 99,9%. Размол графита осуществляли на лабораторной вибрационной мельнице со стеклянными шарами в инертной атмосфере и в присутствии воздуха. Величину поверхности графита измеряли методом БЭТ. Графит, размолотый на воздухе, затем вакуумировали при температуре 70–500°. При размоле графита в инертной атмосфере образцы предварительно вакуумировали при 300°. Полимеризацию проводили в среде сжиженного пропилена при 70°. Формирование катализитического комплекса проводили без стадии предварительного нанесения компонентов ката-

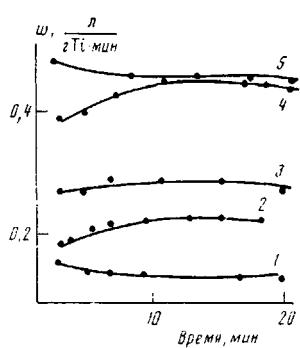


Рис. 1

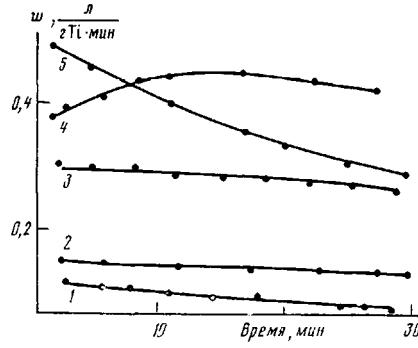


Рис. 2

Рис. 1. Влияние условий размола на скорость полимеризации пропилена. Система $TiCl_4-(C_2H_5)_2AlCl$; 70° ; $[C_3H_6]=10$ моль/л; содержание Ti 0,6–0,8 вес.%. Размол в O_2 (1–3); в аргоне (4); в аргоне, домол в толуоле (5). Прогревание при 70 (1), 300 (2) и 500° (3)

Рис. 2. Влияние содержания титана на поверхности графита с $s_{уд}=280$ m^2/g на изменение каталитической активности системы $(C_2H_5)_2AlCl-TiCl_4$ во времени. Полимеризация при 70° ; $[C_3H_6]=10$ моль/л; содержание Ti 2,2 (1); 0,44 (2); 1,1 (3) и 0,7 вес.% к графиту (4); 5 – графит с $s_{уд}=8$ m^2/g ; Ti:графит=0,08 вес.%

литической системы на графит в условиях проведения синтеза ПП. В предварительно откачанный реактор загружали в инертной атмосфере графит, затем подавали пропилен, $(C_2H_5)_2AlCl$ и $TiCl_4$.

На рис. 1 приведены каталитические кривые полимеризации пропилена в присутствии каталитической системы $(C_2H_5)_2AlCl-TiCl_4$ – высокодисперсный графит. Видно, что максимальная активность достигается, когда в полимеризации используется графит, размолотый в инертной атмосфере. Даже прогревание графита, размолотого в присутствии O_2 до 500° , не приводит к высоким результатам. Можно полагать, что максимальной активностью обладают центры, образованные на атомарно-чистом графите. Высокая активность достигается также, если после размола графита в инертной атмосфере или даже в присутствии кислорода его обрабатывали углеводородным растворителем и проводили дополнительный домол (рис. 1, кривая 5). В последнем случае, так же как для других носителей [8], стабилизируются поверхностные состояния графита, и увеличение поверхности достигается без дополнительной аморфизации графита. Интересно, что ПП, полученный в присутствии таким образом подготовленного графита, содержит минимальное количество нерегулярной фракции (1%).

Дальнейшие исследования проводили с использованием графита, размолотого в инертной среде до величины удельной поверхности ~ 300 m^2/g . Полимеризацию пропилена проводили при различных соотношениях соединения титана к графиту. Как видно из рис. 2, использование высокодисперсного графита приводит к менее резкому понижению каталитической активности во времени по сравнению с графитом, не подвергнутым механическому размолу. Так же как и при использовании неразмолотого графита, максимальная активность каталитической системы $(C_2H_5)_2AlCl-TiCl_4$ – графит и максимальный выход изотактического ПП наблюдаются в узком интервале соотношений соединения Ti к графиту. Однако этот интервал, как и ожидалось, смещается в область более высоких содержаний соединения титана и составляет 0,3–1 вес.% титана.

Из рис. 3 видно, что увеличение или уменьшение содержания титана приводят к уменьшению активности системы и стереорегулярности образующегося ПП. Однако оказалось, что оптимальное содержание соединения титана не пропорционально увеличению поверхности. Так, исходная поверхность графита увеличивается в 25–40 раз, а количество закрепленного титана, соответствующего оптимальному выходу и стереоспецифичности, увеличивается только в 10 раз. Непропорциональность могла быть связана с непропорциональным увеличением числа активных центров на

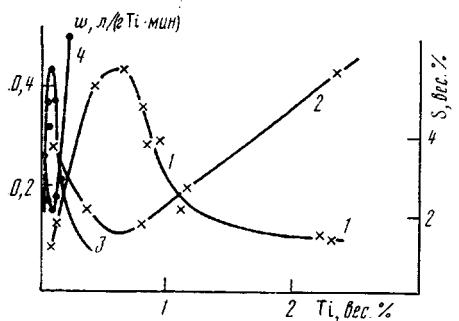


Рис. 3

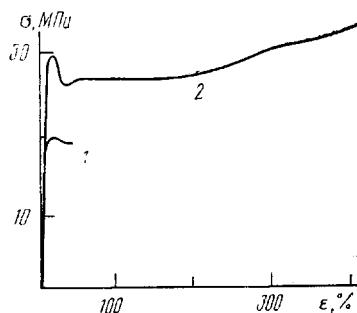


Рис. 4

Рис. 3. Влияние содержания титана, закрепленного на графите, на активность (1, 3) и стереорегулярность (2, 4) образующегося ПП. Графит с $s_{уд}=280$ (1, 2) и $8 \text{ м}^2/\text{г}$ (3, 4). S – содержание фракции, растворимой в холодном гептане

Рис. 4. Изменение деформационно-прочностных свойств материала ПП – графит; 1 – 3% естественного графита $s_{уд}=5 \text{ м}^2/\text{г}$; 2 – 3% высокодисперсного графита $s_{уд}=280 \text{ м}^2/\text{г}$

графите с большой поверхностью и с некоторой агломерацией частиц графита при формировании каталитического комплекса или в ходе полимеризации пропилена.

Методом БЭТ была измерена поверхность графита, обработанного последовательно $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, TiCl_4 и пропиленом. Оказалось, что значительное уменьшение поверхности (до $53 \text{ м}^2/\text{г}$ вместо исходных $280 \text{ м}^2/\text{г}$) наблюдается уже на стадии обработки графита алюминийорганическим соединением. Дальнейшая обработка компонентами каталитической системы мало влияет на величину поверхности графита. После добавления TiCl_4 она несколько увеличивается и составляет $79 \text{ м}^2/\text{г}$; после проведения полимеризации пропилена (содержание образовавшегося полипропилена 60%, графита 40%) удельная поверхность составляет $61 \text{ м}^2/\text{г}$. Графит, не подвергнутый механическому размолу, незначительно меняет поверхность после обработки компонентами каталитической системы с 8 до $6,5 \text{ м}^2/\text{г}$ у графита, содержащего небольшие количества ПП. С учетом новой величины поверхности, полученной после обработки графита алюминийорганическим соединением, активность каталитической системы высокодисперсный графит – $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl} - \text{TiCl}_4$ становится близкой к той, что получена при использовании неразмолотого графита при одном значении содержания титана, выраженного в моль/м².

Известно, что на поверхности призматических граней, образующихся на поперечном изломе чешуек графита, образуются и стабилизируются разорванные и деформированные углеродные связи. Можно полагать, что активные центры возникают на поверхности раскола призматических граней дисперсного графита. Доля этой поверхности от общей составляет $\sim 10\%$. В пересчете на поверхность призматических граней число активных адсорбционных центров составляет $\sim 10^{15}$ молекул/см² [9]. Оказалось, что содержание алюминийорганического соединения в пересчете на поверхность призматических граней, определенное микроаналитически, составляет $\sim (1-2) \cdot 10^{15}$ молекул/см². Содержание титана при оптимальных условиях в 4–5 раз меньше. Полученные данные соответствуют тому, что практически все краевые атомы углерода вступают во взаимодействие с компонентами каталитической системы.

Экстремальные зависимости активности каталитических систем от содержания соединения переходного металла на поверхности носителя наблюдали в работах [10–13] при изучении полимеризации этилена и пропилена с использованием иммобилизованных каталитических систем на основе титана и ванадия. Подобные зависимости свидетельствуют о возможности образования и существенной роли в катализе полиядерных соединений переходных металлов.

Влияние условий приготовления графита на выход ПП и содержание в нем атактической фракции

| Условия приготовления графита | Выход, кг ПП г Ti·ч | Выход, | Фракция, растворимая в холодном гептане, вес. % |
|--|------------------------|--------------------------|---|
| | | г ПП г катализатора·ч | |
| Размол в Ar 6–10 ч, обработка толуолом ($s_{уд}=250–420 \text{ м}^2/\text{г}$) | 10,5 | 105 | 1,2 |
| Размол в Ar 6–10 ч ($s_{уд}=250–420 \text{ м}^2/\text{г}$) | 10 | 100 | 2 |
| Размол в O_2 , вакуумирование при 300–500° ($s_{уд}=200–370 \text{ м}^2/\text{г}$) | 7 | 60 | 2,5–3,5 |
| Размол в O_2 , вакуумирование при 70° ($s_{уд}=370 \text{ м}^2/\text{г}$) | 3 | 20 | 8 |
| Вакуумирование при 300° ($s_{уд}=8 \text{ м}^2/\text{г}$) | 8 | 6 | 2 |

Так как использование высокодисперсного графита приводит к стабилизации каталитической активности по сравнению с графитом, не подвергнутым механическому размолу, то, как следствие, при использовании высокодисперсного графита увеличивается выход не только на грамм катализатора, но и на 1 г переходного металла. Как видно из таблицы, при использовании высокодисперсного графита максимально достигаемая активность составляет 10,5 кг/г Ti при содержании атактической фракции 1,2–2%, при этом выход на 1 г катализатора увеличивается в 16 раз.

Интересно, что использование графита с высокоразвитой поверхностью позволило не только увеличить выход ПП на 1 г катализатора, но и изменить свойства образующегося полимерного продукта. Так, ранее было показано [4], что использование естественного графита с $s_{уд}=5 \text{ м}^2/\text{г}$ даже при малых его содержаниях (3 вес. %) приводит к значительному ухудшению физико-механических свойств материалов по сравнению со свойствами ненаполненного ПП. Из рис. 4 видно, что использование высокодисперсного графита приводит к резкому возрастанию прочностных свойств материала (так, разрушающее напряжение увеличивается более чем в 2,5 раза, а удлинение достигает 450–500% вместо 20–30%).

Таким образом, использование высокодисперсного графита в сочетании с металлоорганическими катализаторами на основе $(C_2H_5)_2AlCl - TiCl_4$ позволяет получать высокоэффективные катализаторы полимеризации пропилена с высокой степенью изотактичности, при этом образуется продукт, по свойствам не уступающий свойствам ПП, не содержащего графит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ениколов Н. С., Галашина Н. М., Шевченко В. Г., Недорезова П. М., Филиппов П. Т., Цветкова В. И., Пономаренко А. Т., Бендерский В. А., Дьячковский Ф. С., Гринев В. Г., Григоров Л. Н. А. с. 1240761 СССР // Б. И. 1986. № 24.
2. Галашина Н. М., Недорезова П. М., Цветкова В. И., Дьячковский Ф. С., Ениколов Н. С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 3. С. 620.
3. Недорезова П. М., Гринев В. Г., Галашина Н. М., Цветкова В. И., Шевченко В. Г., Левинтович И. Я., Котосонов А. С. // Докл. II Всесоюз. науч.-техн. конф. по высоконаполненным композиционным материалам, развитию их производства и применению в народном хоз-ве. М., 1985. С. 20.
4. Цветкова В. И., Галашина Н. М., Недорезова П. М., Бокарева Н. В., Федотов И. В., Клямкина А. Н., Дьячковский Ф. С. // Комплексные металлорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка, 1986. С. 134.
5. Недорезова П. М., Цветкова В. И., Дьячковский Ф. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 163.
6. Сухова Т. А., Белов Г. П., Дьячковский Ф. С. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 3. С. 669.
7. Черненко Г. М., Тинякова Е. И., Какулия Ц. В., Хананашвили Л. М., Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 12. С. 919.
8. Колбанев И. В., Бутягин П. Ю. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 2. С. 327.
9. Киселев В. П., Никитина О. В. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 171. № 2. С. 374.
10. Кудинова О. И., Маклакова Т. А., Гаврилов Ю. А., Распопов Л. Н., Новокшонова Л. А., Дьячковский Ф. С. // Комплексные металлорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. 6. Черноголовка, 1977. С. 53.

11. Ушакова Т. М., Дубников А. Л., Мешкова И. Н., Распопов Л. Н., Лелюхина Ю. Л., Гершкохен С. Л., Корнеев Н. Н., Дьячковский Ф. С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 24. № 12. С. 2713.
12. Помогайло А. Д., Никитаев А. Т., Дьячковский Ф. С. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 1. С. 166.
13. Загаров В. А., Махтарулин С. И., Перковет Д. В., Мороз Е. М., Микенас Т. В., Букатов Г. Д. // Каталитическая полимеризация олефинов. Т. 25. Токио, 1986. С. 71.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
15.07.88

P. M. Nedorezova, V. I. Tsvetkova, I. V. Kolbanov,
F. S. D'yachkovskii

**INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION OF GRAPHITE
ON POLYMERIZATION OF PROPYLENE IN THE PRESENCE
OF METALOCOMPLEX CATALYSTS**

Summary

Influence of increase of the graphite surface on activity of the $(C_2H_5)_2AlCl - TiCl_4$ catalytic system and stereospecificity of formed PP in polymerization of propylene in the presence of high-dispersed graphite has been studied. The maximal stereospecificity is attained in the presence of atomary pure graphite. The optimal concentrations of the transitional metal compound on the graphite surface have been determined. Usage of high-dispersed graphite increases the PP yield not only per the catalyst gram, but also per the transitional metal gram, the obtained material has properties of the same quality as filled PP has.