

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXXI

1989

№ 6

УДК 541.64 : 547.313.1

## ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ТИТАН-МАГНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРОВ

Иванчев С. С., Крыжановский А. В., Захаров П. С.,  
Богданов-Катьков Н. В., Пономарева Е. Л.

Исследовано влияние изомерных бутилхлоридов, этилбромида и хлорбензола ( $RX$ ) на кинетические параметры полимеризации этилена под действием  $TiCl_4/(MgCl_2+CoCl_2)$ , состав реакционной среды и параметры ММР образующегося полимера. Показано, что введение  $RX$  приводит к сужению ММР полиэтилена и, в зависимости от природы  $RX$ , уменьшению или увеличению в несколько раз значений  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_n$  и кинетических констант полимеризации. Высказано предположение о том, что наблюдаемые эффекты вызваны изменением строения части активных центров за счет их сolvатации галогенсодержащими модификаторами  $RX$  и участием  $RX$  в реакции ограничения роста цепи, протекающей через стадию гетеролитической диссоциации  $\xrightarrow{\quad} C-X\text{-связи в } RX$ .

Существенной проблемой при синтезе ПЭ на титан-магниевых катализаторах (ТМК) является регулирование параметров ММР образующегося полимера. В последнее время в ряде патентов [1–3] отмечается, что при полимеризации этилена на ТМК введение в реакционную среду 1,1,2,2-тетрахлорэтана, 1,1-дихлорэтана, дибромметана, трихлорметана, 1,2-дихлорпропана позволяет в 2 раза увеличить коэффициент полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  образующегося полимера.

Механизм влияния галогенсодержащих модификаторов на ТМК в процессе полимеризации до настоящего времени неясен, что затрудняет использование этого перспективного способа регулирования ММР полиэтилена.

Цель настоящей работы — выявление характера взаимодействия алкил- и арилгалогенидов ( $RX$ ) с активными центрами при полимеризации этилена на ТМК и определение оптимальных систем и условий для регулирования ММР полиэтилена. Для этого определяли влияние  $RX$  различного строения: *n*-бутилхлорида, *втор*-бутилхлорида, *трет*-бутилхлорида, бромистого этила и хлорбензола на кинетические параметры полимеризации, состав реакционной среды и ММР получаемого ПЭ.

Галогеналкилы и хлорбензол очищали многократной фракционной перегонкой и сушили цеолитами марки 0,3 нм. *n*-Гептан подвергали сернокислотной очистке, сушили окисью алюминия, кипятили и перегоняли над натрием. Триэтилалюминий очищали фракционной перегонкой при давлении ~433 Па и 413 К.  $TiCl_4$  кипятили и перегоняли над медной стружкой. Стирол подвергали вакуумной фракционной перегонке и сушили цеолитами марки 0,3 нм. Все операции по очистке исходных веществ проводили в атмосфере аргона (содержание  $H_2O$  — не более 2–4 мол. долей,  $O_2$  — не более 1–2 мол. долей). Катализатор получали по патенту [4] совместным диспергированием в шаровой мельнице  $MgCl_2$  и  $CoCl_2$  в присутствии  $TiCl_4$ . По данным элементного анализа, полученный катализатор содержал 80 вес.%  $MgCl_2$ , 16 вес.%  $CoCl_2$  и 4 вес.%  $TiCl_4$ .

Полимеризацию стирола проводили при 293 К в среде *n*-гептана в стеклянном реакторе емкостью 0,15 л, снабженном мешалкой с экранированным электродвигателем и устройствами для разбивания ампул и ввода растворителя и мономера, сходном с описанным в работе [5]. Зависимость конверсии мономера от времени определяли гравиметрически. Полимеризацию этилена осуществляли в автоклаве из нержавеющей стали емкостью 0,2 л при 363 К, парциальных давлениях водорода и

Таблица 1

Условия полимеризации и параметры ММР получаемого ПЭ  
(RX : AlEt<sub>3</sub> = 2 : 1 моль/моль, 363 К)

RX	[AlEt <sub>3</sub> ], ммоль/л	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_z/\bar{M}_n$
—	6,1	91	1070	11,7	5,5
—	11,0	52	884	17,0	7,2
n-BuCl	6,1	95	950	10,0	6,2
n-BuCl	11,0	97	790	8,2	5,5
втор.-BuCl	6,1	53	230	4,3	5,6
трет.-BuCl	6,1	82	550	6,7	4,9
PhCl	6,1	206	1600	7,8	3,5
EtBr	6,1	70	720	9,9	6,0

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации этилена на ТМК в присутствии RX, а также индукционная  $\sigma^*$  и стерическая  $E_s$  константы углеводородных радикалов RX  
([AlEt<sub>3</sub>] = 6,1 моль/л, 363 К)

RX	$k_0 \cdot 10^{-3}$	$\bar{k}_p \cdot 10^{-2}$	$k_d \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$\sigma^*$ [12]	$E_s$ [12]
	л/моль·с				
—	1,5	7,8	6,6	—	—
n-BuCl	1,4	7,8	6,7	-0,130	-0,39
втор.-BuCl	1,7	2,9	28,4	-0,210	-0,93
трет.-BuCl	2,9	17,0	2,5	-0,300	-1,54
EtBr	1,8	10,7	3,7	-0,100	-0,07
PhCl	1,1	6,3	6,9	+0,600	—

этилена 0,1 и 0,34 МПа соответственно в течение 1 ч. Для анализа состава реакционной среды в верхней части реактора был сделан отвод в газовую петлю хроматографа ЛХМ-8 МД с наполнителем Polysorb. Анализ газовой фазы проводили по методике [6]. Для осуществления полимеризации в термостатированном реакторе, содержащий гептан, этилен и водород, последовательно вводили AlEt<sub>3</sub>, RX и катализатор. О скорости полимеризации судили по расходу этилена на 1 моль хлорида титана.

Как показали наши расчеты, зависимость  $k_p$  от времени  $t$  хорошо описывается экспоненциальным уравнением вида  $k_p = k_0 \exp(-k_d t)$ , где  $k_0$  — значение  $k_p$  при  $t=0$ ,  $k_d$  — константа скорости дезактивации катализатора. Значения  $k_0$  и  $k_d$  рассчитывали по методу наименьших квадратов. Погрешность определения значений констант по трем параллельным опытам составляла  $\pm 15\%$ .

ММР синтезированных образцов ПЭ определяли на хроматографе GPC-200 «Waters» при 408 К в о-дихлорбензоле с набором стирогелевых колонок фирмы «Waters» 10<sup>6</sup>, 10<sup>5</sup>, 10<sup>4</sup>, 10<sup>3</sup> Å, согласно методике [7].

Численные данные об условиях полимеризации, молекулярных характеристиках полистирина и кинетических параметрах полимеризации приведены в табл. 1 и 2. Следует отметить, что ПЭ, синтезируемый на исследуемом ТМК в отсутствие RX, обладает относительно широким ММР ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n \sim 11$ ), что, вероятно, связано с наличием нескольких типов активных центров из-за неоднородности химической природы носителя. Аналогично данным работы [8], в отсутствие модификаторов повышение концентрации триэтилалюминия (ТЭА) вызывает значительное понижение  $\bar{M}_n$  и расширение ММР полимера, что указывает на возможность изменения распределения центров роста по активности с ростом соотношения Al : Ti. В отличие от данных патентов [1–3], в нашей работе введение в реакционную среду любого из модификаторов приводило не к расширению, а к сужению ММР синтезируемого ПЭ (табл. 1). Изменение средних молекулярных масс полимера определялось химической природой RX: в случае галогеналкилов значения  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_w$  снижались, а при полимеризации этилена в присутствии хлорбензола, напротив, наблюдалось повышение  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_w$  в 1,5–2 раза.

Хроматографический анализ состава реакционной среды до и после полимеризации показал, что в ходе процесса расходуется 3–6% вводимого

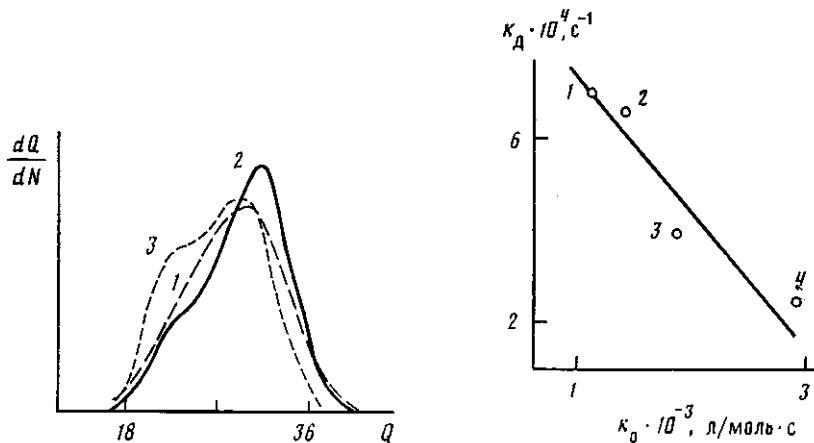


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Вид гельхроматограмм ПЭ, полученного без введения RX (1), а также в присутствии *n*-BuCl (2) и PhCl (3). Здесь и на рис. 2  $[AlEt_3] = 6,1$ ;  $[RX] = 12,2$  ммол/л; 363 К

Рис. 2. Зависимость  $k_d$  от  $k_0$  при полимеризации этилена в присутствии PhCl (1), *n*-BuCl (2), EtBr (3) и *трет*-BuCl (4)

RX. При этом в случае EtBr на хроматограммах реакционной среды в конце полимеризации появлялись пики, соответствующие по времени удержания бутану, а в случае *n*-, *втор*- и *трет*-бутилхлорида — гексану и его изомерам. При этом площади бутанового и гексанового пиков составляли 1—3 % от площади пиков галогеналкилов. Появление в реакционной среде бутана и гексанов свидетельствует о галогенировании модификаторами триэтилалюминия, приводящем к образованию  $AlEt_2X$  и  $REt$ . Выдержка смеси ТЭА с *n*-BuCl, *втор*-BuCl, *трет*-BuCl в гептане при 363 К в течение 30 мин перед введением катализатора заметно не изменяла характер зависимости скорости полимеризации от времени. Низкая скорость взаимодействия RX с ТЭА, вероятно, объясняется низкой концентрацией реагентов (5—20 ммол/л) и низкой полярностью среды. Поскольку в присутствии  $AlEt_2Cl$  активность катализатора на порядок ниже, чем в присутствии ТЭА [9], полученные результаты свидетельствуют о том, что причиной изменения кинетических параметров полимеризации, наблюдавшихся при введении RX, является взаимодействие RX с ТМК, а не с  $AlEt_3$ . Косвенным свидетельством взаимодействия RX с ТМК, приводящего к изменению строения части активных центров, является существенное уменьшение величины коэффициента полидисперсности ММР полимера, а также асимметричный вид хроматограмм ПЭ, синтезированного в присутствии RX, выражющийся в появлении на них «высокомолекулярного плеча» (рис. 1).

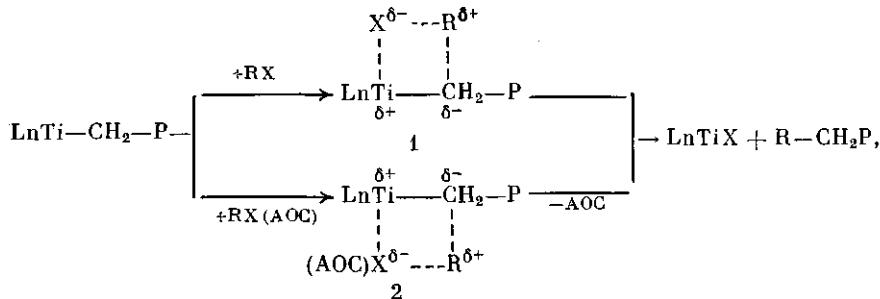
Уменьшение  $\bar{M}_n$  ПЭ при введении в реакционную среду *втор*-BuCl, *трет*-BuCl и EtBr указывает на то, что RX может являться агентом, ограничивающим рост цепи. В ряду бутилхлоридов  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  уменьшаются одновременно при переходе от *n*-BuCl к *трет*-BuCl и *втор*-BuCl. При этом изменения параметров ММР не коррелируют с изменением  $k_n$  (средней за час полимеризации  $k_n$ ),  $k_d$ ,  $k_0$ , хотя в случае *втор*-BuCl максимальному значению  $k_d$  соответствует минимальное значение  $\bar{M}_n$ . Вероятно, повышение  $k_d$  не является причиной уменьшения  $\bar{M}_n$ , но связано с процессом, ускоряющим обрыв цепи.

Возможно, обрыв материальной цепи связан с присоединением углеводородного радикала RX к атому углерода связи  $Ti-C\begin{array}{l} \diagdown \\ - \end{array}$ . В пользу этого свидетельствует тот факт, что при ингибировании полимеризации этилена на  $TiCl_4$ , нанесенном на  $MgCl_2$  иодистым бутилом, меченный атомом  $^{14}C$ , образующийся полимер радиоактивен [10].

Для выяснения механизма ограничения роста цепи было изучено взаимодействие RX с компонентами катализатора. Известно [11], что в гомо-

генных условиях RX, взаимодействуя с  $TiCl_4$ , может образовывать карбокатионы, инициирующие катионную полимеризацию. Поэтому представляло интерес изучить возможность аналогичного взаимодействия RX с  $TiCl_4$ , закрепленным на поверхности  $MgCl_2$ . Оказалось, что  $TiCl_4$  и  $MgCl_2$  в присутствии  $\text{-}, \text{втор-}, \text{трет-бутилхлорида}$  и  $EtBr$  в среде гептана вызывает катионную полимеризацию стирола. Смесь ТЭА с теми же галогеналкилами также вызывала полимеризацию стирола. На катионный характер полимеризации указывало характерное оранжевое окрашивание реакционной среды, исчезающее при добавлении спирта, высокая скорость и нестационарный характер полимеризации и протекание реакции в присутствии радикального ингибитора — гидрохинона. При этом  $AlEt_3$ , RX и носитель по отдельности полимеризации не вызывали, а в присутствии катализатора образовывались следы полимера. Следовательно, первичные карбокатионы образовывались при взаимодействии  $AlEt_3$  с RX или RX с  $TiCl_4$  на поверхности носителя.

Полученные результаты позволяют предположить, что ограничение цепи происходит в результате присоединения по связи  $Ti—C$  сильно поляризованной молекулы RX или контактной ионной пары  $R^+X^-$ , комплексно-связанной с хлоридом титана (переходное состояние 1) или алюминийорганическим соединением (переходное состояние 2).



где  $\delta \leq 1$ ,  $AOC = AlEt_3$  или  $AlEt_2Cl$ ,  $P$  — полимерный радикал,  $Ln$  — Cl и носитель.

То, что обрыв цепи сопровождается гетеролитической диссоциацией  $C—Cl$ -связи RX, подтверждается следующим: в присутствии хлорбензола, не вызывающего катионной полимеризации стирола, образуется ПЭ с  $M_n$ , в 2 раза большей, чем в отсутствие модификатора (табл. 1). Вероятно, в случае  $PhCl$  имеет место сольватация полярного активного центра ди-

польными молекулами RX без их присоединения по связи  $Ti—C$ . Такая сольватация должна в большей степени затруднять подход к активным центрам объемных молекул ТЭА, чем меньших по размеру молекул  $C_2H_4$  и, таким образом, приводить к увеличению средних молекулярных масс ПЭ по сравнению с их значениями при полимеризации без модификатора. Можно также предположить, что эффект сольватации активных центров  $\text{-BuCl}$  компенсирует действие этого модификатора как агента ограничения роста цепи, в результате чего  $M_n$  ПЭ при введении  $\text{-BuCl}$  практически не меняется.

О влиянии RX на активность центров роста судили по значениям  $k_0$ , поскольку их величина не должна зависеть от протекания побочных процессов и изменения строения катализатора в ходе полимеризации. Оказалось, что в ряду изомерных бутилхлоридов начальная скорость полимеризации возрастает с увеличением индукционной константы алкильного радикала RX (табл. 2), т. е. полярности связи  $C—Cl$ . Этот эффект можно объяснить в рамках сольватационной модели, поскольку сольватация полярной связи  $Ti—C$  должна повышать ее реакционную способность и

скорость полимеризации. Сольватация тем сильнее, чем полярнее связь  $\text{C}-\text{Cl}$  в хлористом бутиле. Поэтому при переходе от *н*-BuCl к *втор*-BuCl и *трет*-BuCl  $k_0$  возрастает.

Полученные значения  $k_p$  и  $k_d$  (табл. 2) не коррелируют с величиной стерической и индуктивной констант углеводородных радикалов RX. В то же время для всех RX, кроме *втор*-BuCl, изменение  $k_d$  обратно пропорционально изменению  $k_0$  (рис. 2). Этот результат хорошо согласуется с сольватационной моделью, поскольку усиление сольватации активного центра, повышающее скорость полимеризации, должно препятствовать подходу к нему дезактивирующих агентов. В случае *втор*-BuCl, вероятно, активная передача цепи на RX ускоряет дезактивацию катализатора.

Интерпретацию причин сужения ММР полиэтилена значительно затрудняет гетерогенный характер полимеризации. Если допустить, что ширина ММР определяется в основном числом типов активных центров [13], то введение RX должно либо ингибировать часть из них, либо нивелировать свойства центров роста. Последнее более вероятно, поскольку значительное снижение активности катализатора наблюдается только в случае *втор*-BuCl.

Более детальную проверку механизма взаимодействия RX с активными центрами можно будет осуществить в будущем. Однако уже полученные результаты свидетельствуют о том, что наблюдаемые при введении в реакционную среду RX изменения кинетических параметров полимеризации и характера ММР образующегося ПЭ могут быть вызваны следующими процессами: изменением строения части активных центров, сольватацией активного центра RX, затрудняющей подход к нему молекул AlEt<sub>3</sub> и катализитических ядер, и присоединением RX по связи Ti— $\text{C}$ —, сопровождающимся гетеролитической диссоциацией связи C—X галогеналкила. Использование преимущественно сольватирующих RX позволяет в 2–2,5 раза увеличить активность катализатора или  $M_n$  получаемого ПЭ. Введение в реакционную среду RX с реакционноспособной связью C—X значительно уменьшает  $M_n$  и  $M_w/M_n$  ПЭ. Описанные эффекты могут быть использованы для расширения пределов регулирования параметров полимеризации и свойств получаемого полимера.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Курори С., Сакураи К., Катояма Е., Иксуз М. Заявка 58-4723 Япония. 1983.
2. Курори С., Сакураи К., Морита Э., Катояма Е., Иксуз М. Заявка 58-4722 Япония. 1983.
3. Цуци Т., Тоёта С., Каси И. Заявка 59-45309 Япония. 1984.
4. Курода Н., Сирани Т., Накамура Т., Ито А., Мацура К., Миёси М. Пат. 58-12885 Япония. 1983.
5. Kohjiya S., Imanishi J., Nigashimura T. // J. Polymer Sci. A-1. 1971. V. 9. P. 747.
6. Клещева М. С., Завьялов Ю. Д., Коржова И. Т. Газохроматографический анализ в производстве полимеризационных пластмасс. Л., 1978. С. 68.
7. Будтов В. П., Пономарева Е. Л., Беляев В. М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2152.
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. Архипова З. В., Григорьев В. А., Веселовская Е. В., Андреева И. Н., Семенова А. С., Северова Н. Н., Шагилова А. В. Полиэтилен низкого давления: Научно-технические основы промышленного синтеза. Л., 1980. 240 с.
10. Захаров В. А., Букатов Г. Д., Ермаков Ю. И. // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. № 1. С. 263.
11. Kennedy J. P. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1981. V. 16. № 1. P. 123.
12. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов, 1966. 470 с.
13. Galvan R., Tirrell M. // Chem. Engng Sci. 1986. V. 41. № 9. P. 2385.

**FEATURES OF ELEMENTARY REACTIONS OF POLYMERIZATION  
OF ETHYLENE ON TITANIUM-MAGNESIUM CATALYST  
IN THE PRESENCE OF HALOGEN-CONTAINING MODIFIERS**

Ivanchev S. S., Kryzhanovskii A. V., Zakharov P. S.,  
Bogdanov-Kat'kov N. V., Ponomareva Ye. L.

**S u m m a r y**

Influence of isomeric butyl chlorides, ethyl bromide and chlorobenzene (RX) on kinetic parameters of polymerization of ethylene under the action of  $TiCl_4(MgCl_2 + CoCl_2)$ , composition of the reaction medium and parameters of MMD of the formed polymer has been studied. Introducing of RX is shown to result in narrowing of MMD of PE and in increase or decrease in several times of  $M_w$  and  $M_n$  values and kinetic constants of polymerization depending on the RX nature. Observed effects are assumed to be related with the change of the structure of some active centres because of their solvation with RX and participation of RX in the chain limitation reaction proceeding through the stage of heterolytic dissociation of the  $\text{C}-\text{X}$  bond in RX.