

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьячковский Ф. С., Новокшонова Л. А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 200.
2. Самойлов В. М., Рябов В. И. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. С. 250.
3. Лежнев Н. Н., Терентьев А. П., Новикова И. С., Кобзева Т. А. // Каучук и резина. 1961. № 11. С. 21.
4. Лучинский Т. П. Химия титана. М., 1971. 332 с.
5. Смирнов Е. П., Михеев А. О., Гордеев С. К., Красовский А. К., Александровский В. Б. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 4. С. 911.
6. Матковский П. Е., Ениколопян Н. С. Гипотеза о координационно-радикальном механизме полимеризации олефинов на комплексных металлоорганических катализаторах. Черноголовка, 1983. 23 с.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
12.12.88

УДК 541(127+64) : 547.313.2

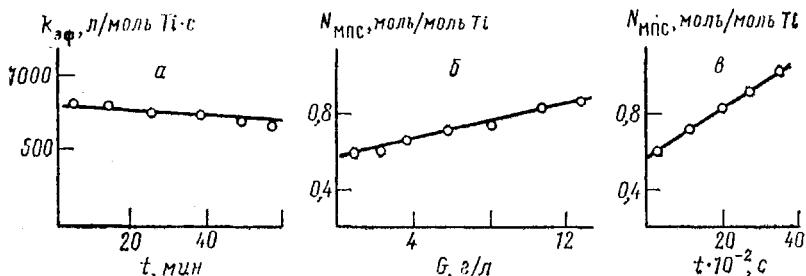
Е. И. Воронова, А. Я. Валенко

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИИ РОСТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ТЕТРАХЛОРИД ТИТАНА — ДИЭТИЛАЛЮМИНИХЛОРИД — АЛКИЛАЛЮМИНИЙМАГНИЕВЫЙ КОМПЛЕКС

Радиохимическим методом определены концентрация активных центров, константы скорости роста и переноса по алюминийалкилу полимерной цепи при полимеризации этилена на высокоактивной катализитической системе $TiCl_4 - AlEt_2Cl - AlR_3 \cdot 0,7 MgR_2$ (R — гексил), равные соответственно 0,58 моль/л, 702 л/моль·с и $1,9 \cdot 10^{-3} l^{0,5} \cdot mol^{0,5} \cdot s^{-1}$. Отмечена близость природы активных центров, формирующихся в исследованной системе и в нанесенных на $MgCl_2$ катализаторах традиционного типа.

В последнее время появились исследования, свидетельствующие о высокой эффективности использования алкилалюминиймагниевых комплексов в катализаторах полимеризации пропилена [1, 2], этилена [2, 3] и стирола [4]. При этом заметный активирующий эффект наблюдается при непосредственном вводе алкилалюминиймагниевого комплекса в катализитические системы на основе $TiCl_4$ и алюминийалкилов [2, 3]. Согласно данным работы [5], повышение активности системы $TiCl_4 - AlEt_2$, модифицированной $MgPh_2$, определяется высокой концентрацией и эффективностью активных центров (АЦ). В настоящей работе с целью выяснения механизма активирующего действия алкилалюминиймагниевых комплексов проведено изучение кинетических характеристик реакции роста при полимеризации этилена в присутствии катализитической системы $TiCl_4 - AlEt_2Cl - AlR_3 \cdot 0,7 MgR_2$, где R — гексил.

Раствор алкилалюминиймагниевого комплекса получали взаимодействием смеси порошка магния и алюминия с бромистым гексилом в среде *n*-гептана по методике работы [6]. Полимеризацию этилена проводили в стеклянном реакторе объемом 0,15 л в среде *n*-гептана. Катализатор готовили смешением соответствующих количеств тетрахлорида титана, диэтилалюминийхлорида и алкилалюминиймагниевого комплекса в реакторе полимеризации. Определение концентрации АЦ проводили методом обрыва полимеризации с помощью C_2H_5OT , с учетом «активных» ($Ti-C$) и «неактивных» ($Al-C$) металлокомплексных связей (МПС) и с введением поправки на величину изотопного кинетического эффекта (КИЭ) [7, 8]. Значение КИЭ, определенное при использовании различного времени титрования, составляло 2,3. Для измерения радиоактивного ПЭ использовали автоматический жидкостный сцинтилляционный спектрометр «Tractor Еврора». Количество МПС определяли по формуле $N_{MPS} = A \cdot KIE \cdot G/a$, где A — радиоактивность ПЭ, имп/с·г; G — концентрация ПЭ в ре-



Полимеризация этилена на катализитической системе $TiCl_4-AlEt_2Cl-AlR_3 \cdot 0,7MgR_2$ (R – гексил) (условия приведены в таблице): *a* – кинетическая кривая; *б* – влияние выхода ПЭ на содержание МПС в реакционной зоне; *в* – влияние времени полимеризации на содержание МПС в реакционной зоне

акционном объеме к моменту обрыва, г/л; *a* – мольная активность этанола, имп/с·моль. Величину $[\eta]$ измеряли в декалине при 408 К и ММ полиэтилена рассчитывали по уравнению Гейри [9].

Для корректного определения МПС обрывы полимеризации проводили в условиях достижения стационарной скорости (5–60 мин) (рисунок, *a*). Увеличение числа МПС в течение этого времени обусловлено реакцией передачи цепи на алюминийалкил, так как концентрация АЦ практически не изменяется. Как следует из рисунка, *б*, зависимость числа МПС от концентрации ПЭ прямолинейна во всем интервале концентраций полимера, что позволяет оценить концентрацию АЦ C_p , экстраполируя эту зависимость к нулевой концентрации ПЭ, когда перенос на алюминийалкил еще не имеет места.

Использование уравнения $w = k_p C_p C_m$ (w – стационарная скорость полимеризации) позволяет рассчитать величину константы скорости роста k_p . Из зависимости числа МПС от времени (рисунок, *в*), а также с использованием уравнения $w_0^{Al} = k_0^{Al} C_p (C_{Al})^{0,5}$ [7, 8] (w_0^{Al} и k_0^{Al} – скорость и константа скорости переноса полимерной цепи на алюминийалкил) была определена k_0^{Al} . Полученные нами величины C_p , k_p и k_0^{Al} суммированы в таблице, где для сравнения приведены литературные значения этих характеристик, полученные в работе [5] для системы $TiCl_4-AlEt_3-MgPh_2$, аналогичным методом. Как видно, катализитическая система $TiCl_4-AlEt_2Cl-AlR_3 \cdot 0,7MgR_2$ характеризуется достаточно высокой концентрацией АЦ, а величина константы скорости роста близка к определенной в работе [5].

Ранее показано [2, 10, 11], что механизм активации в системе $TiCl_4-AlEt_2Cl$, модифицированной магнийорганическими соединениями (в частности, алкилалюминиймагниевыми комплексами), включает протекание обменной реакции хлор – алкил между магний- и алюминийорганическими

Кинетические параметры реакции роста при полимеризации этилена на титантетрахлоридных катализитических системах, модифицированных магнийорганическими соединениями

($C_m = 0,036$ моль/л, $C_{Ti} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $Al : Ti = 650$, $Mg : Ti = 21,323$ К)

C_p , моль/моль Ti	k_p , л/моль·с	k_{ap}^H , л/моль Ti·с	k_0^{Al} , (л/моль) ^{0,5} ·с	Выход, кг ПЭ/г Ti·ч·атм	$M \cdot 10^{-5}$
-------------------------	---------------------	-----------------------------	--	----------------------------	-------------------

Система $TiCl_4-AlEt_2Cl-AlR_3 \cdot 0,7MgR_2$

0,58		702		398		0,0019		49,6		17,3
------	--	-----	--	-----	--	--------	--	------	--	------

Система $TiCl_4-AlEt_3-MgPh_2$ [5] *

0,38		740		281		—		20,6		6,7
------	--	-----	--	-----	--	---	--	------	--	-----

* $C_m = 0,036$ моль/л, $C_{Ti} = 7,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $Al : Ti = 10$, $Mg : Ti = 3, 3.3$ К.

компонентами катализатора, что сопровождается формированием *in situ* нанесенного катализатора $TiCl_3/MgCl_2/AlR_3$ [2]. В то же время в системах типа $TiCl_4 - AlR_3$ активация добавками $MgPh_2$ определяется участием последнего в восстановлении тетрахлорида титана с образованием смешанных хлоридов $TiCl_3 \cdot nMgCl_2$ [11]. Следовательно, независимо от механизма активирующего действия магнийорганического соединения и его природы, модифицирование циглеровских катализаторов сопровождается формированием в каталитической системе высокоактивных центров полимеризации достаточно близкой активности. Однако степень использования титанового компонента в системе $TiCl_4 - AlEt_2Cl - AlR_3 \cdot 0,7MgR_2$ существенно выше, чем в системе $TiCl_4 - AlEt_3 - MgPh_2$ и достигает 58% от исходного количества титана (таблица).

Такая же высокая степень использования титана (до 60%) и близкие величины k_p , получены в работе [12] при исследовании полимеризации этилена на нанесенном катализаторе, приготовленном обработкой $MgCl_2$ тетрахлоридом титана, различными эфирами и активированном $AlEt_3$, ММ ($1,73 \cdot 10^6$) полимера, полученного на исследованной нами системе, также близка по величине к ММ полиэтилена, образующегося на нанесенных на $MgCl_2$ катализаторах в отсутствие водорода [12, 13]. В целом приведенные выше данные свидетельствуют о близости природы АЦ, формирующихся в традиционных, нанесенных на $MgCl_2$, и в каталитических системах типа $TiCl_4 - AlEt_2Cl$, модифицированных магнийорганическими соединениями, где имеет место образование нанесенного катализатора *in situ*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Licchelli J. A., Haward R. N., Parsons J. W., Caunt A. D. // Polymer. 1981. V. 22. № 11. P. 1558.
2. Валенко А. Я., Воронова Е. И. // Олигомеризация непредельных углеводородов. М., 1987. С. 161.
3. Заворогин Н. Д., Фаворская М. В., Беляев В. В. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. «Каталитические реакции в жидкой фазе». Ч. 2. Алма-Ата, 1983. С. 175.
4. Антипова А. М., Гапоник Л. В., Свиридов С. В., Мардыкин В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 3. С. 170.
5. Баулин А. А., Будanova М. А., Иванчев С. С., Соколов В. Н., Ерофеев Б. В. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. № 5. С. 1170.
6. Гапоник Л. В., Мардыкин В. П., Гапоник П. Н. А. с. 691455 СССР // Б. И. 1979. № 38. С. 17.
7. Jung K. A., Schnecko M. // Makromolek. Chem. 1972. В. 154. № 4. С. 227.
8. Баулин А. А., Соколов В. Н., Семенова А. С., Чирков Н. М., Шалаева Л. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 46.
9. Henry P. M. // J. Polymer Sci. 1959. V. 36. № 130. Р. 3.
10. Воронова Е. И., Валенко А. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 234.
11. Валенко А. Я., Костян Л. П., Утробина О. А. // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30. № 6. С. 527.
12. Chien J. C. W., Bres P. L. // J. Polymer Sci. A. 1986. V. 24. Р. 2483.
13. Захаров В. А., Букатова З. К., Махтарулин С. И., Чумаевский Н. Б., Ермаков Ю. И. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 3. С. 496.

Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
19.12.88