

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) 32

1990

№ 1

УДК 541.64:547.313

© 1990 С. С. Иванчев, А. В. Крыжановский,  
И. И. Гапон, Е. Л. Пономарева

## О ПРИРОДЕ ПРОМОТИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ГЕКСЕНА-1 ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ЭТИЛЕНОМ НА $TiCl_4/MgCl_2$

На основании результатов исследования сополимеризации этилена с гексеном-1 на  $TiCl_4/MgCl_2$  и модельных катализаторах, состава и ММР полученных сополимеров высказано предположение, что первой стадией присоединения молекулы гексена-1 по связи Ti—C является образование внешнесферного комплекса с активным центром, причем количество молекул гексена-1 во внешней координационной сфере центра роста определяет вероятность вхождения  $\alpha$ -олефина в полимерную цепь. Предложена кинетическая модель процесса и рассчитаны параметры ее элементарных реакций.

В последнее время в ряде работ [1–3] показано, что при полимеризации этилена на титан-магниевом катализаторе введение в реакционную среду  $\alpha$ -олефинов приводит к резкому повышению скорости процесса. Причем этот эффект наблюдается при полимеризации как в растворном, так и в сuspензионном режиме. Однако до настоящего времени однозначного объяснения природы этого явления нет.

Ранее нами на основании исследования сополимеризации этилена с 4-метилпентеном-1, деценом-1 и гексеном-1 на  $TiCl_4/MgCl_2$  при 80° было высказано предположение о том, что  $\alpha$ -олефин модифицирует центры роста в результате равновесного комплексообразования с ним [3].

В предлагаемой работе предпринята попытка с тех же позиций описать особенности вхождения гексена-1 в полимерную цепь при сополимеризации его с этиленом на  $TiCl_4/MgCl_2$ .

$Al(iso-C_4H_9)_2H$  подвергали фракционной перегонке при 120° и давлении 2 мм рт. ст. Гексен-1 и гексан очищали фракционной перегонкой и сушили окисью алюминия. Катализатор получали по методике [4] обработкой магния бутилхлоридом и нанесением на полученный при этом  $MgCl_2$  четыреххлористого титана из раствора в гексане при 20°. По данным элементного анализа, полученный катализатор содержал 0,9 вес.% четырехвалентного титана.

Полимеризацию проводили в реакторе из нержавеющей стали, аналогичном описанному в работе [5], при 50–90° и концентрациях этилена 0,31 моль/л, дизобутилалюминийгидрида – 2,8 ммоль/л, гексена-1 – от 0,0 до 2,8 моль/л, водорода – 10 ммоль/л. Парциальное давление этилена и водорода в газовой фазе реактора, соответствующее приведенным выше концентрациям в жидкой фазе, рассчитывали по методу ЧАО и Сидера [6], исходя из температуры и состава реакционной среды. Парциальное давление этилена поддерживали постоянным в пределах  $\pm 2\%$ . Изменение концентраций гексена-1 и водорода в ходе полимеризации не превышало 3% от заданного значения. Концентрацию компонентов реакционной среды контролировали хроматографически.

Константу скорости полимеризации  $k_p$  определяли как отношение скорости поглощения этилена к концентрации в реакционной среде  $C_{C_2H_4}$  и  $TiCl_4$ . Константу скорости полимеризации в начальный момент процесса  $k_{p0}$  определяли экстраполяцией зависимости  $k_p$  от времени  $t$  на значение  $t=0$ . Ошибка определения  $k_p$  и  $k_{p0}$  по трем параллельным опытам не превышала  $\pm 9\%$ .

Гель-хроматографический анализ образцов ПЭ проводили на гель-хроматографе GPC-200 фирмы «Waters» при 135° в *o*-дихлорбензоле с набором стирогелевых колонок фирмы «Waters» 10<sup>6</sup>, 10<sup>5</sup>, 10<sup>4</sup>, 10<sup>3</sup> Å по методике [7]. Содержание гексеновых звеньев в сополимере определяли по данным ЯМР <sup>13</sup>C и плотности полимеров.

Как показано на рис. 1, зависимость содержания гексеновых звеньев в сополимере  $C_p$  от концентрации гексена-1 в реакционной среде  $C_\alpha$  нелинейна. С повышением  $C_\alpha$  до 0,1–0,2 моль/л  $C_p$  быстро возрастает.

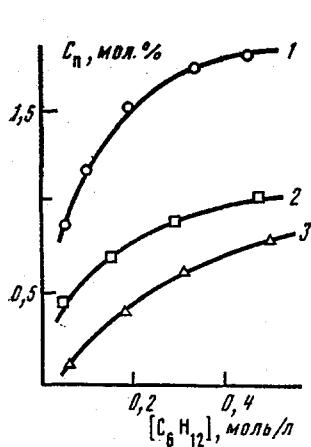


Рис. 1

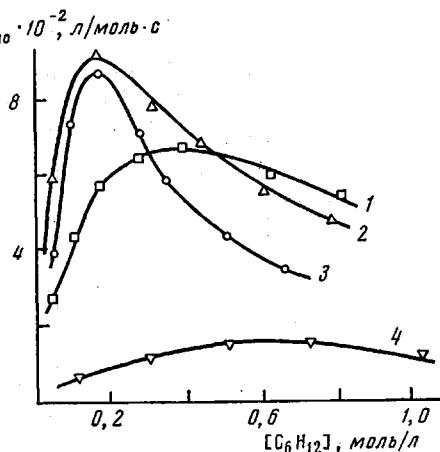


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость содержания гексеновых звеньев в сополимере от концентрации гексена-1 в реакционной среде при температуре полимеризации 50 (1), 70 (2) и 80° (3)

Рис. 2. Зависимость  $k_{pp}$  от концентрации гексена-1 в реакционной среде при температуре полимеризации 80 (1), 70 (2), 90 (3) и 50° (4)

Рис. 3. Зависимость содержания гексеновых звеньев в сополимере от количества молекул гексена-1 во внешней координационной сфере активного центра

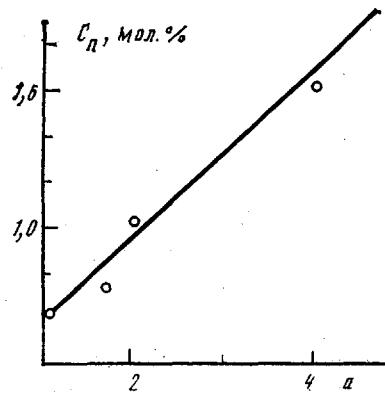


Рис. 3

При дальнейшем увеличении  $C_n$  до 0,4–0,5 моль/л увеличение  $C_n$  становится более плавным. Содержание гексеновых звеньев в сополимере уменьшается с ростом температуры полимеризации.

При анионно-координационной полимеризации реакционная способность гексена-1 на два порядка ниже, чем у этилена [8]. Из термодинамических соображений содержание гексеновых звеньев в сополимере должно расти с повышением температуры полимеризации. Обратная ожидаемой зависимость  $C_n$  от температуры синтеза возможна только при изменении механизма полимеризации или строения активного центра.

При повышении температуры полимеризации наиболее вероятным изменением в катализаторе может быть восстановление алюминийорганическим сокатализатором  $Ti^{4+}$  до  $Ti^{3+}$ . Однако опыты по сополимеризации этилена с гексеном-1 на модельных катализаторах, полученных восстановлением  $TiCl_4$  диэтилалюминийхлоридом (массивный катализатор  $TiCl_3$ , 0,33  $AlCl_3$ ) и исходного катализатора  $TiCl_4/MgCl_2$  до  $TiCl_3/MgCl_2$ , показали, что при этом содержание гексеновых звеньев в сополимере возрастает примерно на треть. Следовательно, восстановление сокатализатором  $Ti^{4+}$  до  $Ti^{3+}$  не может вызвать понижения содержания гексеновых звеньев в сополимере с ростом температуры полимеризации.

Во всем исследованном интервале температур от 50 до 90° введение в реакционную среду гексена-1 вызывает повышение  $k_{pp}$  в несколько раз (рис. 2). Поскольку содержание гексеновых звеньев в полученном сополимере не превышало 3 мол. %, увеличение  $k_{pp}$  нельзя объяснить эффектом последнего мономерного звена. Восстановление исходного катализатора  $TiCl_4/MgCl_2$  дизобутилалюминийгидридом приводило к снижению  $k_{pp}$  в 2–3 раза. Учитывая сказанное выше, полученные резуль-

Таблица 1

Параметры ММР сополимеров этилена с гексеном-1, полученных при разных концентрациях сомономера и 80°

Концентрация гексена-1, моль/л	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_z/\bar{M}_w$
0,0	28	125	4,5	4,4
0,10	40	186	4,6	5,4
0,47	39	147	3,8	4,1
0,72	33	161	4,9	4,5
0,93	33	144	4,4	4,3
2,79	31	116	3,7	4,2

таты нельзя объяснить ускорением в присутствии  $\alpha$ -олефина взаимодействия  $TiCl_4$  с алюминийорганическим сокатализатором, как это сделано ранее в работах [1, 2] для высокотемпературной сополимеризации в растворном режиме.

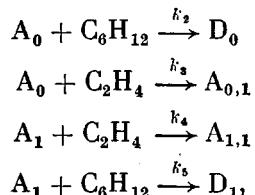
Ранее нами было показано, что, хотя константа скорости передачи цепи на гексен-1 больше, чем константа скорости передачи цепи на этилен, в его присутствии резко возрастает ММ образующегося полимера. В то же время сравнение значений  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  для полученных сополимеров (табл. 1) показывает, что их полидисперсность не зависит от концентрации гексена-1 в реакционной среде и равна отношению  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  для гомополимера этилена. Если бы повышение  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_n$  было вызвано изменением природы части активных центров, то это неизбежно привело бы к изменению полидисперсности сополимера. Поэтому постоянство  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  позволяет предположить, что введение гексена-1 не изменяет распределения активных центров по структурной неоднородности и приводит к одинаковому повышению активности всех центров роста.

На наш взгляд, наиболее вероятным, относительно неселективным к строению центров роста взаимодействием, чувствительным к температуре полимеризации, является внешнесферное комплексообразование между активными центрами и молекулами гексена-1.

Для количественного описания процесса сополимеризации, как и ранее [9], предположим, что его можно при  $t=0$  описать схемой, включающей внешнесферное комплексообразование исходного активного центра  $A_0$  с гексеном-1, формирование модифицированного центра роста  $A_1$ ,



и полимеризацию на исходном и модифицированном центрах этилена и гексена-1



где  $D_0$ ,  $D_1$ ,  $A_{0,1}$  и  $A_{1,1}$  — активные центры, образовавшиеся после присоединения к центрам  $A_0$  и  $A_1$  молекул гексена-1 и этилена.

Результаты расчетов по предложенной схеме (табл. 2) показывают, что с ростом температуры от 50 до 90° среднее число молекул гексена-1, модифицирующих центры роста, уменьшается от 4,0 до 1,2. Константа устойчивости внешнесферного комплекса с ростом температуры также уменьшается, что характерно для равновесного комплексообразования.

Наибольший интерес, на наш взгляд, представляет тот факт, что количество молекул гексена-1, образующих внешнесферные комплексы, количественно коррелирует с содержанием гексеновых звеньев в образовавшемся полимере (рис. 3).

Возможно, что скорости вхождения этилена и гексена-1 в полимер-

Таблица 2

**Кинетические параметры элементарных стадий процесса сополимеризации этилена с гексеном-1 на  $TiCl_4/MgCl_2$  при различных температурах**

$T_{\text{п}}^{\circ}$	$k_1$ , (л/моль)- $a$	$k_2$ , л/моль	$k_3$ , л/моль·с	$k_4$ , л/моль·с	$k_5$ , л/моль	$a$
50	90	2	60	590	4	4,0
70	80	6	170	2600	6	2,0
80	10	5	207	2800	5	1,7
90	15	11	220	3500	12	1,2

ную цепь определяются не энергиями активации присоединения их по связи Ti—C, а действующими концентрациями вблизи центров роста. С увеличением температуры количество молекул гексена-1 во внешней координационной сфере активного центра уменьшается, в результате чего вероятность вхождения гексена-1 в сополимер снижается, приближаясь к термодинамически равновесной.

Поскольку активность модифицированных сомономером центров роста на порядок больше, чем у немодифицированных (табл. 1), диссоциация внешнесферных комплексов с гексеном-1 в интервале температур 70–80° приводит к уменьшению активности катализатора. При температурах 50–70 и 80–90° преобладает повышение константы скорости роста цепи в результате повышения температуры синтеза, из-за чего значения  $k_{\text{п.0}}$  возрастают.

Таким образом, полученные результаты позволяют высказать предположение о том, что при сополимеризации этилена с гексеном-1 на  $TiCl_4/MgCl_2$  в суспензионном режиме первой стадией присоединения сомономера по связи Ti—C является внешнесферное комплексообразование между гексеном-1 и центром роста. При этом количество молекул гексена во внешней координационной сфере активного центра определяет вероятность вхождения  $\alpha$ -олефина в полимерную цепь.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Финогенова Л. Т., Захаров В. А., Буняйт-заде А. А., Букатов Г. Д., Плаксунов Т. К. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22, № 2. С. 404.
2. Становая С. С., Крейцер Т. В., Сигалова Г. С., Иванчев С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28, № 3. С. 174.
3. Иванчев С. С., Гапон И. И., Крыжановский А. В. // Тез. докл. I Всесоюз. школы-семинара «Металлорганические соединения и полимеризационный катализ». Звенигород, 1988. С. 51.
4. Захаров В. А., Махтарулин С. И., Ермаков Ю. И., Никитин В. Е. А. с. 726702 СССР // Б. И. 1981. № 29.
5. Иванчев С. С., Крыжановский А. В., Захаров П. С., Богданов-Катьков Н. В. // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 5. С. 1085.
6. Давыдов А. Н., Коган С. И., Крейцер Т. В., Львовский В. Э., Тумина С. Д. // Полимерные процессы. Аппаратура, оформление и математическое моделирование. Л., 1976. С. 113.
7. Будтов В. П., Пономарева Е. Л., Беляев В. М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22, № 9. С. 2152.
8. Чирков Н. М., Матковский П. Е. // Сополимеризация на комплексных катализаторах. М., 1974. С. 11.
9. Иванчев С. С., Крыжановский А. В., Гапон И. И., Пономарева Е. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31, № 4. С. 264.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
25.07.88