

УДК 541.64:547(256.2+313.2)

© 1990 г. Л. А. Нехаева, В. И. Клейнер, Б. А. Кренцель,
Е. Б. Уварова, Н. Н. Корнеев, И. М. Храпова

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА И ЕГО СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНОМ НА ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНОЦЕН — МЕТИЛАЛЮМОКСАН

Исследована кинетика гомо- и сополимеризации этилена с винилциклогексаном на катализитических системах на основе метилалюмоксана и бис-(трит-бутилцикlopентадиенил)цирконийдихлорида или бис-(триметилсилилцикlopентадиенил)цирконийдихлорида. Найдены значения эффективных констант скорости реакций гомо- и сополимеризации в интервале температур 20–70°, наблюдаемые энергии активации, константа сополимеризации и изучены некоторые свойства полученных полимеров.

Интерес, проявляемый в последнее время исследователями к гомогенным катализитическим системам на основе цирконоценов и метилалюмоксанов, обусловлен, с одной стороны, их чрезвычайно высокой активностью при полимеризации этилена [1, 2], а с другой — способностью этих систем инициировать стереоспецифическую полимеризацию α -олефинов [3] и виниларomaticских углеводородов [4]. Следует отметить, что данные системы могут оказаться весьма перспективными и при синтезе линейного ПЭНП, представляющего собой сополимер этилена с небольшим количеством звеньев линейных и разветвленных α -олефинов.

Настоящая работа посвящена изучению полимеризации этилена на гомогенных катализитических системах на основе метилалюмоксана (МАО) и бис-(трит-бутилцикlopентадиенил)цирконийдихлорида (I) или бис-(триметилсилилцикlopентадиенил)цирконийдихлорида (II) и сополимеризации этилена с винилциклогексаном (ВЦГ), являющимся модификатором свойств ПЭ [5, 6].

Полимеризацию и сополимеризацию этилена полимеризационной чистоты проводили в стальном автоклаве емкостью 0,1 л с мешалкой и рубашкой в среде очищенного толуола [7] при постоянном давлении этилена. Цирконоцен и МАО вводили в реактор в инертной атмосфере в виде толуольных растворов известной концентрации и перемещивали в течение 20 мин при 20° в отсутствие мономеров.

Очищенный ВЦГ вводили шприцем перед подачей этилена. Реакцию прекращали с помощью 5%-ного раствора HCl в изопропаноле. Полимер промывали изопропанолом и сушили в вакууме при 80° до постоянного веса. Характеристическую вязкость растворов полимера измеряли в декалине при 105° в вискозиметре типа Уббелеоде. ММ рассчитывали по формуле $[\eta] = 5,1 \cdot 10^{-4} M^{0.725}$ [8]. Температуры плавления определяли с помощью ДСК на приборе ДСМ-2М, скорость нагревания 8 град/мин. Плотность полимеров измеряли флотационным методом (ГОСТ 15139-69). Относительное удлинение образцов оценивали с помощью разрывной машины FPZ-10 и рассчитывали по формуле $\epsilon = \Delta l / l \cdot 100\%$.

Активность катализитических систем в процессе реакции оценивали по величине эффективной константы скорости полимеризации этилена

$$k_{\text{эфф}} = w / c_{\text{K}}^0 \cdot c_{\text{S}}$$

где c_{K}^0 — начальная концентрация цирконоцина, моль Zr; c_{S} — концентрация этилена в жидкой фазе, рассчитываемая по закону Генри $c_{\text{S}} = 1,8 \cdot 10^{-3} e^{2460/RT} \cdot p_{\text{M}}$ [9], моль/л; p_{M} — парциальное давление этилена, МПа; T — температура реакции, К; w — текущая скорость полимеризации этилена, определяемая по падению его давления в градуированной буферной емкости, моль/мин.

Характерной особенностью катализитических систем в исследуемых условиях является достижение практически максимальной скорости поли-

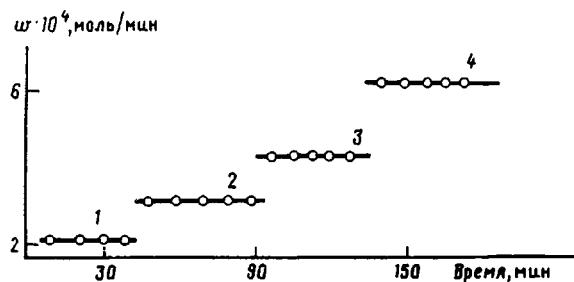


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от времени при $[I] = 6,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, 323 К, $\text{Al} : \text{Zr} = 5 \cdot 10^3$ и концентрации этилена 0,38 (1); 0,40 (2); 0,61 (3) и 0,74 моль/л (4)

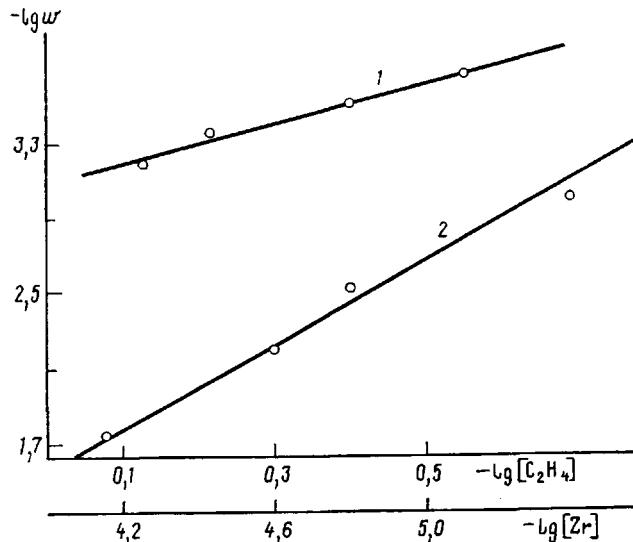


Рис. 2. Изменение активности катализатора от $[\text{Zr}]$ и $[\text{C}_2\text{H}_4]$ при постоянной $[\text{Al}]$. 1: $[I] = 6,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $\text{Al} : \text{Zr} = 5 \cdot 10^3$, 323 К; 2: $c_s = 0,61$ моль/л, 303 К

меризации сразу же после введения этилена в реакционную среду, содержащую в отсутствие этилена катализическую систему, и сохранение стационарного режима полимеризации в течение нескольких суток (рис. 1).

Обнаружено, что природа алкилалюмоксана оказывает решающее влияние на активность катализатора. Так, активность системы на основе этилалюмоксана (степень олигомеризации $n=2$) и цирконоцена $\text{C}_{22}\text{ZrCl}_2$ в полимеризации этилена находится на уровне 30 кг ПЭ/моль Zr·ч. Активность систем на основе МАО с $n=10-30$ составляет в аналогичных условиях выше 1000 кг/моль Zr·ч, причем с увеличением мольного отношения $\text{Al} : \text{Zr}$ от 1000 до 7000 скорость полимеризации этилена возрастает в ~6 раз. Высказывается предположение [10], что в катализаторах с большим избытком алюмоксана (металлоорганическое соединение $10^{-5}-10^{-6}$ моль/л, алюмоксан 10^{-2} моль/л) последний правомерно рассматривать как своего рода «носитель», стабилизирующий соединение переходного металла в активной форме. Необходимость поддержания столь высокого избытка МАО по отношению к металлоцену, превышающего по крайней мере на 2 порядка степень олигомеризации МАО, объясняется [11] тем, что МАО находится в ассоциативно-диссоциативном равновесии, включающем кислотно-основное комплексообразование и (или) образование электронодефицитных мостиковых связей.

Кинетика полимеризации этилена подробно изучена на катализической системе на основе МАО и соединения I. Обнаружено, что, как и для обычных катализаторов Циглера — Натта, полимеризация этилена является реакцией первого порядка по этилену и Zr (рис. 2), наблюдаемая

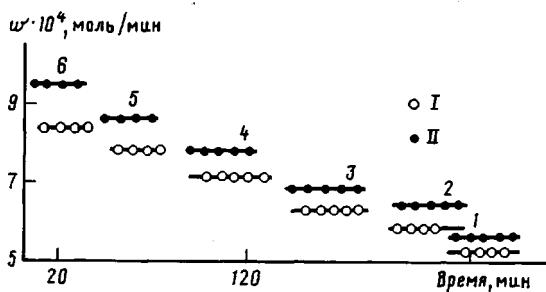


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации этилена в присутствии MAO+I (I), и MAO+II (II) от времени при 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4), 60 (5) и 70° (6)

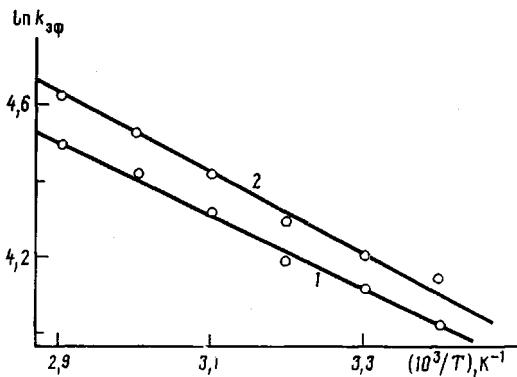


Рис. 4. График для расчета энергии активации полимеризации этилена на гомогенных катализитических системах MAO+I (1) и MAO+II (2) при $c_k = 6,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, Al : Zr = $= 5 \cdot 10^3$

энергия активации полимеризации этилена составляет $18 \pm 1,5$ кДж/моль (рис. 3 и 4).

Система на основе соединения II характеризуется повышенной катализитической активностью по сравнению с соединением I. Это, по-видимому, связано с изменением электронной плотности на цикlopентадиенильных кольцах. Наличие слабой электронодонорной триметилсилильной группировки в соединении II приводит к некоторому увеличению k_p . В случае соединения I наблюдается обратный эффект [12]. Влияние условий получения полимеров на их средневязкостные значения ММ представлено в таблице.

Ранее [13] было показано, что гомогенные системы на основе металлоценов и МАО являются эффективными катализаторами сополимеризации этилена с некоторыми α -олефинами. Нами впервые исследована сополимеризация этилена с ВЦГ на катализитической системе на основе МАО и соединений I или II. Введение ВЦГ приводит к изменению активности катализатора. Характер этого изменения представлен на рис. 5. Скорость процесса проходит через слабо выраженный максимум при $c_{VCG} \sim 0,8$ моль/л, что согласуется с литературными данными по сополимеризации этилена с α -олефинами [14–17]. В работе [18] отмечается возрастание скорости полимеризации этилена в присутствии 4-метилпенте-

Влияние условий получения полимеров на их ММ (Al : Zr = $7 \cdot 10^3$)

T°	c_k , моль/л	η , дл/г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	T°	c_k , моль/л	η , дл/г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$
60	$7,3 \cdot 10^{-5}$	1,0	3,45	30	$1,75 \cdot 10^{-5}$	1,8	7,3
50	$7,2 \cdot 10^{-5}$	1,1	3,9	30	$4,15 \cdot 10^{-6}$	6,0	35,0
30	$7,2 \cdot 10^{-5}$	1,25	4,5				

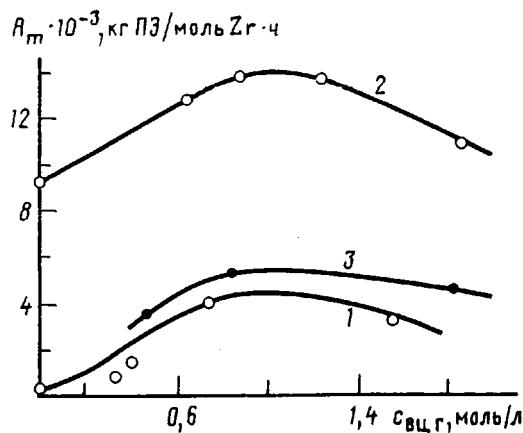


Рис. 5. Зависимость активности катализаторов A_m от концентрации ВЦГ. 1: $[(C_5H_4C(CH_3)_3)_2ZrCl_2] = 10^{-5}$ моль/л, $T = 30^\circ$; 2: $[(C_5H_4C(CH_3)_3)_2ZrCl_2] = 10^{-6}$ моль/л, $T = 50^\circ$; 3: $[(C_5H_4Si(CH_3)_3)_2ZrCl_2] = 10^{-5}$ моль/л, $T = 30^\circ$

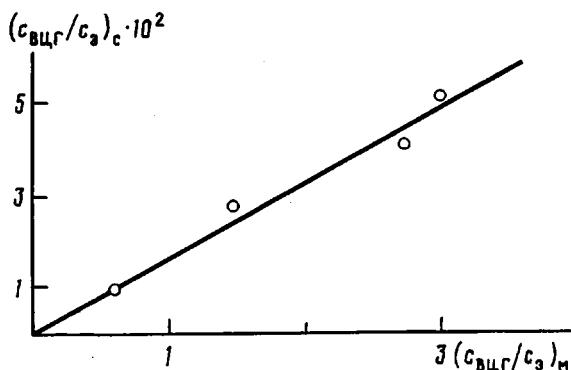


Рис. 6. Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси при $[I] = 7 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $Al : Zr = 1,7 \cdot 10^3$, 50°

на-1 при использовании трех типов катализитических систем: $MgCl_2 - TiCl_4$ — этилбензоат — $(iso\text{-}Bu)_3Al$; $MgCl_2 - TiCl_4$ — диизобутилфталат — $(iso\text{-}Bu)_3Al$ и $\delta\text{-}TiCl_3 - 0,33 AlCl_3$ — $(iso\text{-}Bu)_3Al$, что объясняется увеличением числа активных центров. Однако наблюдаемое возрастание скорости в системе цирконоцен — МАО при сополимеризации этилена с α -олефинами не может быть объяснено возрастанием концентрации активных центров, так как в условиях, указанных выше, уже при гомополимеризации этилена концентрация активных центров достигает почти 100%. По-видимому, наличие ВЦГ в реакционной смеси приводит к образованию активных центров с повышенной реакционной способностью. Дальнейшее увеличение концентрации ВЦГ, характеризующегося наименьшей по сравнению с этиленом активностью, может снижать скорость полимеризации этилена.

На основании зависимости состава сополимера, определяемого по методике [6], от состава исходной смеси мономеров (рис. 6) в соответствии с уравнением [19, 20]

$$\left(\frac{c_m}{c_3} \right)_c = \frac{1}{r_1} \left(\frac{c_m}{c_3} \right)_m$$

была определена константа сополимеризации $r_1 = 62,5 \pm 2,5$.

В сополимер удается ввести до 5 мол. % ВЦГ. Введение лишь 1 мол. % ВЦГ снижает плотность полимера с 0,98 до 0,96 г/см³, а температуру плавления со 127 до 122° и увеличивает относительное удлинение при разрыве с 700 до 1000%.

Таким образом, введение в полимерную цепь винилциклогексана существенно изменяет свойства полимера. В настоящее время исследуется

сополимеризация этилена на охарактеризованных в статье катализаторах с рядом других мономеров.

Авторы благодарят Л. И. Вышинскую с сотрудниками за любезное предоставление образцов цирконоценов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sinn H., Kaminsky W. // Advances Organomet. Chem. 1980. V. 18. P. 99.
2. Kaminsky W., Kulper K., Niedova S. // Makromolek. Chem. Macromolec. Symp. 1986. V. 3. P. 377.
3. Kaminsky W., Kulper K., Brintzinger, Wild F. R. W. P. // Angew. Chemie. 1985. V. 97. № 6. P. 507.
4. Ishihara N., Seimiya T., Kukamoto M., Uoi M. // Macromolecules. 1988. V. 19. № 9. P. 2464.
5. Кренцель Б. А., Клейнер В. И., Стоцкая Л. Л. Высшие полиолефины. М., 1984.
6. Ходжаева В. Л., Погоцкая Е. Л., Клейнер В. И., Заикин В. Г., Кренцель Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1306.
7. Вайсбергер А., Проскауэр Э. Органические растворители. М., 1958. С. 287.
8. Tung L. H. // J. Polymer Sci. 1956. V. 20. № 96. P. 495.
9. Недорезова П. М., Цветкова В. И., Чирков Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 4. С. 762.
10. Замараев К. И., Жидомиров Г. И. // Междунар. симпоз. «Связь между гомогенным и гетерогенным катализом». Т. 1. Новосибирск, 1986. С. 29.
11. Chien J. C. W., Razavi A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1988. V. 26. № 9. P. 2369.
12. Вышинская Л. И., Спиридоно娃 Н. Н., Клейнер В. И., Некаева Л. А., Корнеев Н. Н., Храпова И. М., Бобров Б. Н., Кренцель Б. А. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по металлоорган. химии. Казань, 1988. С. 27.
13. Kaminsky W., Schlobolm M. // Makromolek. Chem. Macromolec. Symp. 1986. V. 4. P. 103.
14. Kaminsky W. // Catalytic Polymerization of Olefins. Tokyo, 1986. P. 293.
15. Lin S., Wang H., Chang Q., Lu Z., Lu Y. // Catalytic Polymerization of Olefins. Tokyo, 1986. P. 94.
16. Kashiwa N., Yoshitake G. // Makromolek. Chem. 1984. B. 185. № 6. S. 1133.
17. Финогенова Л. Т., Захаров В. А., Буният-заде А. А., Букалов Г. Д., Плаксунов Т. К. Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 404.
18. Tait P. J. T., Downs C. W., Akinbanu A. A. // Regional Technical Conference. Akron, 1986.
19. Nowlin T. E., Kissin Y. V., Wagner K. P. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1988. V. 26. № 3. P. 755.
20. Echevskaya L. G., Zakharov V. A., Bukatov G. D. // React. Kinet. Catal. Letters. 1987. V. 34. № 1. P. 99.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН ССР

Поступила в редакцию
31.07.89

L. A. Nekhaeva, V. I. Kleiner, B. A. Krentsel', Ye. B. Uvarova,
N. N. Korneev, I. M. Khrapova

POLYMERIZATION OF ETHYLENE AND ITS COPOLYMERIZATION WITH VINYL CYCLOHEXANE ON HOMOGENEOUS CATALYTIC SYSTEMS ON THE ZIRCONOCENE — METHYLALUMOXANE BASE

Summary

Kinetics of homo- and copolymerization of ethylene with vinylcyclohexane on catalytic systems on the basis of methylalumoxane and *bis*-(*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride and *bis*-(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirconium dichloride has been studied. The values of effective rate constants of homo- and copolymerization in the 20–70° range and apparent activation energies and the constant of copolymerization were determined and some properties of obtained polymers were studied.