

© 1990 г. Б. Н. Бобров, Л. Г. Ечевская, В. И. Клейнер,
В. А. Захаров, Б. А. Кренцель

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С 3-МЕТИЛБУТЕНОМ-1 НА ВЫСОКОАКТИВНЫХ ТИТАН- И ВАНАДИЙМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Методом сусpenзионной и газофазной полимеризации с использованием высокоАктивных титан- и ванадиймагниевых катализаторов получены сополимеры этилена с 3-метилбутеном-1, содержащие до 5 мол. % звеньев разветвленного высшего α -олефина. Оценена сополимеризующая способность катализаторов и некоторые свойства полученных сополимеров в зависимости от условий полимеризации.

Одной из центральных задач в области синтеза полиолефинов, которой в последнее время уделяют все больше внимания, является изучение особенностей получения и свойств линейного ПЭ средней и низкой плотности, представляющего собой продукт ионно-координационной сополимеризации этилена с небольшим количеством, как правило, линейных α -олефинов [1]. Однако в последние годы предпринимаются попытки применения и разветвленных сомономеров, как модифицирующих свойства ПЭ добавок, содержащихся в получаемом продукте в количествах до 10 мол. % [2].

Настоящая работа ставила целью развитие подходов использования высших разветвленных α -олефинов, в частности 3-метилбутена-1 (МБ), для получения сополимеров этилена с регулируемым комплексом свойств. Для решения этой задачи использовали высокоэффективные титан- и ванадиймагниевые катализаторы¹ (ТМК и ВМК), получаемые путем нанесения $TiCl_4$ и $VOCl_3$ на высокодисперсный хлорид магния, содержащие до 1,94 вес. % титана и до 2,3 вес. % ванадия и описанные в работах [3, 4].

Сополимеры этилена с МБ получали сусpenзионной полимеризацией в среде инертного разбавителя – n -гексана при 70° на ТМК и ВМК при постоянном давлении этилена 0,4 и 0,8 МПа соответственно, в присутствии регулятора ММ – водорода от 2,5 до 20 об. % и триизобутилалюминия в качестве сокатализатора. Концентрация титана в реакционной среде 1,8–10⁻⁵ моль/л, мольное отношение $Al : Ti = 330$, концентрация ванадия (1,85–2,65) · 10⁻⁵ моль/л, мольное отношение $Al : V = 226–324$, а отношение МБ : этилен изменяли от 0 до 10.

На ТМК в присутствии триизобутилалюминия при концентрации титана в реакционной среде (3,5–6,5) · 10⁻⁶ моль/л и мольном отношении $Al : Ti = 60–110$ были получены сополимеры этилена с МБ в газовой фазе (без разбавителя). Газофазный процесс проводили при 80°, постоянном давлении этилена 0,5 МПа, в присутствии водорода (9–16 об. %) и мольном отношении МБ : этилен в реакционном объеме от 0 до 0,35.

Полимеризацию проводили в металлическом автоклаве емкостью 1 л с перемешивающим устройством.

Для сополимеризации использовали изоамиленовую фракцию, содержащую 83 об. % МБ и 17 об. % инертных в процессе полимеризации разбавителей – предельных соединений C_5 .

Для достижения стационарности процесса по концентрациям обоих сомономеров время проведения сополимеризации было ограничено 30 мин, в течение которых осуществляли подпитку системы этиленом до постоянного давления, и мольное отношение этилен : МБ поддерживали примерно постоянным в силу значительно более низкой реакционной способности второго сомономера.

Растворитель для полимеризации (n -гексан) сушили на молекулярных ситах NaA и NaX , изоамиленовую фракцию кипятили в течение 12 ч над натриевой проволокой, затем перегоняли в инертной атмосфере и выдерживали над молекулярными ситами NaA при комнатной температуре. После этого мономерную фракцию дегазировали путем многократной заморозки с последующим вакуумированием и размораживанием. Газы для полимеризации (этилен и водород) также подвергали осушке на молекулярных ситах.

¹ Авторы благодарны С. И. Махтарулину и Т. Б. Микенас за образцы катализаторов.

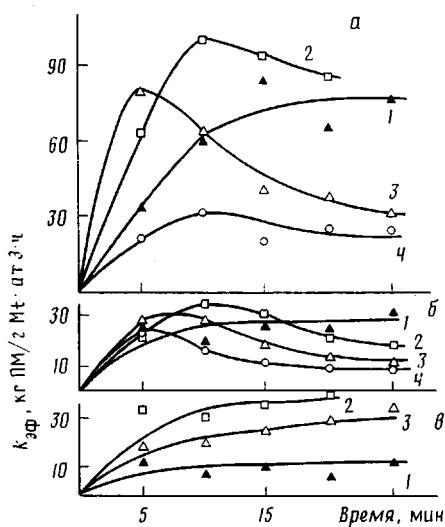


Рис. 1

Рис. 1. Изменение активности ТМК (а) и ВМК (б) во времени при супензионной и газофазной (в) сополимеризации этилена с МБ в зависимости от мольного отношения МБ : этилен в реакционной смеси. а: 1 – 0; 2 – 2,59; 3 – 7,76; 4 – 10,17; б: 1 – 0; 2 – 1,29; 3 – 2,59; 4 – 3,79; в: 1 – 0; 2 – 0,14; 3 – 0,44 (соотношение концентраций в газовой фазе), ТМК

Рис. 2. Определение константы сополимеризации этилена r_1 с МБ на катализаторах: 1 – ТМК; 2 – ВМК в супензионном режиме; 3 – ТМК в газофазном режиме

Рис. 3. Зависимость плотности (а) и температуры плавления (б) от состава сополимеров, полученных на ТМК и ВМК в супензионном режиме

Состав сополимеров определяли ИК-спектральным методом с использованием аналитических полос 1184 и 2016 cm^{-1} , соответствующих колебаниям звеньев МБ и этилена [5].

Данные о температурах плавления сополимеров получены на микрокалориметре ДСМ-2М при скорости нагревания 8 град/мин, плотность определяли флотационным методом (ГОСТ 16338-77).

Для контроля изменения ММ сополимеров в зависимости от условий синтеза определяли индексы текучести расплавов (ИР) полученных материалов (ГОСТ 11645-73).

На рис. 1 представлены зависимости изменения активности ТМК и ВМК во времени для различных мольных отношений МБ : этилен в реакционной среде. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что небольшие добавки МБ, соответствующие $\text{МБ} : \text{этилен} \leq 4$, вызывают увеличение максимальной активности и нарушение стационарности течения процесса, и лишь при отношении $\text{МБ} : \text{этилен} > 7$ наблюдается значительное снижение активности. Для процессов в газовой фазе наблюдается значительное увеличение активности без нарушения стационарности.

В ряде работ [6–8] ранее наблюдали эффект повышения активности катализитических систем различного состава, в том числе титанмагниевого [6–8] и ванадиймагниевого катализаторов [7], при сополимеризации этилена с высшими α -олефинами (пропилен, бутен-1, гексен-1, 4-метилпен-

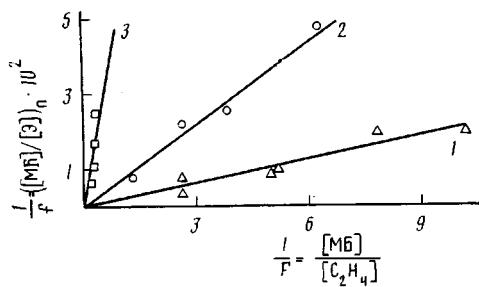


Рис. 2

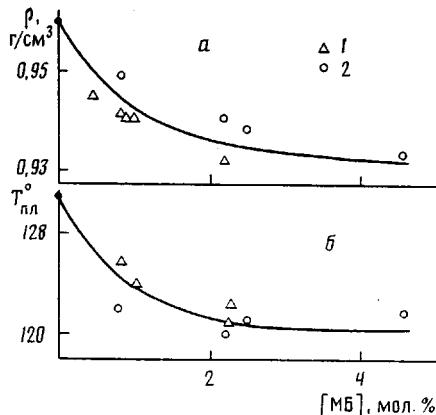


Рис. 3

тен-1, децен-1) по сравнению с гомополимеризацией этилена. Достаточно обоснованного объяснения это явление пока не нашло.

Согласно работам [7, 9], в случае получения сополимеров с низкой концентрацией α -олефина уравнение сополимеризации может быть упрощено и представлено в форме

$$([\text{МБ}]/[\mathcal{E}])_n = \frac{1}{r_1} [\text{МБ}]/[\text{C}_2\text{H}_4],$$

где $r_1 = k_{11}/k_{12}$ — константа сополимеризации; $([\text{МБ}]/[\mathcal{E}])_n$ — мольное отношение звеньев α -олефина к звеньям этилена в сополимере; $[\text{МБ}]/[\text{C}_2\text{H}_4]$ — мольное отношение концентраций сомономеров в реакционной смеси (рис. 2).

Расчет величины $r_1 = 1/\tan \alpha$, где α — угол наклона прямой к оси абсцисс, с привлечением метода наименьших квадратов позволяет количественно оценить сравнительную сополимеризующую способность катализитических систем на основе ТМК ($r_1 = 500 \pm 18$) и ВМК ($r_1 = 132 \pm 4$) и заключить, что система на основе ВМК обладает большей сополимеризующей способностью. Аналогичные результаты были получены в работе [7] при исследовании сополимеризации этилена с пропиленом, бутеном-1 и гексеном-1 на ТМК и ВМК.

Величина $r_1^* = 15 \pm 2$, определенная для газофазной сополимеризации этилена с МБ на ТМК, имеет существенно более низкое значение, чем для случая сусpenзионной сополимеризации. Как показано в работе [10], это связано с использованием для расчета констант сополимеризации данных о концентрации мономеров в газовой фазе реактора. Для правильной оценки r_1 необходимо в этом случае использовать данные о растворимости мономеров в полимере, образующемся на поверхности катализатора. К сожалению, такие данные для МБ нам неизвестны. Величина r_1^* в этом случае имеет лишь относительную ценность и пригодна, например, для оценок относительной сополимеризующей способности различных катализаторов для одной пары сомономеров.

Зависимость, представленная на рис. 3, а, позволяет заключить, что совокупность методов, примененных нами для получения сополимеров, дает возможность получения ПЭ с плотностью практически от 0,93 до 0,96 г/см³ при максимальном содержании МБ 5 мол. % в сополимере. Изменением содержания в реакционной смеси регулятора ММ водорода достигали удовлетворительной воспроизводимости ИР и реологического фактора γ ($\gamma = I\!R_{5,0}/I\!R_{2,1}$, где $I\!R_{5,0}$ и $I\!R_{2,1}$ — индексы текучести расплавов полимеров, определенные при нагрузках 50 и 21 Н соответственно), что позволяет говорить о сравнимости ММ образцов с разным содержанием МБ.

Температура плавления сополимеров (рис. 3, б) меняется в пределах 120—131°.

Сопоставление полученных результатов с известными данными по сополимеризации этилена с бутеном-1 и гексеном-1 на ТМК и ВМК [8] свидетельствует о снижении реакционной способности сомономеров в ряду бутен-1 > гексен-1 > 3-метилбутен-1 для обоих катализаторов, что следует из значений r_1 : 28,6—55,5—500 и 12,7—38,5—132 соответственно. Полученные сравнительные характеристики, очевидно, могут описывать влияние алкильного заместителя в молекуле высшего α -олефина на его реакционную способность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Веселовская Е. В., Северова Н. Н., Дунтов Ф. И., Голосов А. П., Карапев А. Н., Гольденберг А. Л., Крейцер Т. В., Бухгалтер В. И. Сополимеры этилена. Л., 1983. 224 с.
2. Ходжаева В. Л., Погоцкая Е. Л., Клейнер В. И., Заикин В. Г., Кренцель Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1306.

3. Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецова Б. Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск, 1980. С. 135.
4. Микенас Т. Б., Захаров В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 7. С. 483.
5. Ходжаева В. Л., Гусева Е. Л., Клейнер В. И., Заикин В. Г., Кренцель Б. А., Бобров Б. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 598.
6. Финогенова Л. Т., Захаров В. А., Буният-Заде А. А., Букатов Г. Д., Плаксунов Т. О. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 404.
7. Echevskaya L. G., Zakharov V. A., Bukatov G. D. // React. Kinet. Catal. Letters. 1987. V. 34. № 1. Р. 99.
8. Иванчев С. С., Крыжановский А. В., Гапон И. И., Пономарева Е. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 264.
9. Bohm L. L. // J. Appl. Polymer Sci. 1984. V. 29. № 6. P. 279.
10. Zakharov V. A., Yechevskaya L. G., Bukatov G. D. // Makromolek. Chem. 1989. B. 190. S. 559.

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

Поступила в редакцию
26.09.89

Институт катализа СО АН СССР

УДК 541(49+64):539.2

© 1990 г. А. В. Ткачев, В. А. Тверской, В. П. Зубов

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ π-ЭЛЕКТРОНОДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА СВОЙСТВА ИХ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

Взаимодействием поли-2-хлорэтилметакрилата с калийкарбазолом и калиевой солью 2,7-динитрофлуорен-9-он-4-карбоновой кислоты синтезированы сополимеры, содержащие карбазолильные и динитрофлуореновые фрагменты. Отмечено влияние донорно-акцепторного взаимодействия на степень замещения атомов хлора. В сополимерах реализуются внутримолекулярные комплексы с переносом заряда состава 1 : 1, константа устойчивости и коэффициент экстинкции которых возрастают с увеличением содержания донорных и акцепторных групп в сополимере. Константа устойчивости комплекса уменьшается при ацилировании части звеньев макромолекулы калиевой солью энантовой кислоты. Отмечено влияние порядка введения заместителей в поли-2-хлорэтилметакрилат на свойства комплекса с переносом заряда.

В многочисленных исследованиях [1–3] показано влияние полимерных эффектов на свойства комплексов с переносом заряда (КПЗ) между π-электронодонорами и π-электроноакцепторами. В большинстве работ рассматриваются КПЗ между полимерными донорами (акцепторами) и низкомолекулярными акцепторами (донорами) либо межмолекулярные полимер-полимерные КПЗ, где донорные и акцепторные группы являются фрагментами разных макромолекул. Менее изучены внутримолекулярные полимерные КПЗ, которые образуются, когда донорные и акцепторные группы являются фрагментами одной макромолекулы и находятся в состоянии «вынужденного» взаимодействия. В подавляющем большинстве работ [4–6] такие донорно-акцепторные (Д-А) сополимеры получены радикальной сополимеризацией соответствующих донорных и акцепторных мономеров. В работах [4, 7] показано влияние образования КПЗ между этими мономерами на их сополимеризацию и структуру образующихся сополимеров. Регулярное чередование донорных и акцепторных фрагментов вдоль цепи макромолекулы достигается при синтезе полимеров методом поликонденсации [8]. В значительно меньшей степени изучен синтез Д-А-сополимеров методом полимераналогичных превращений и свойства реализующихся в них КПЗ [9, 10].