

9. Догадкин Б. А., Тугорский И. А., Ходжаева И. Д. // Коллоид. журн. 1970. № 3. С. 315.
10. Полуэктов П. Т. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1964. 16 с.
11. Колбасов В. Ф. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1975. 19 с.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
05.10.89

УДК 541.64:539.2:547.313

© 1990 г. С. С. Иванчев, А. В. Крыжановский, И. И. Гапон,
В. Л. Максимов, Л. А. Попова

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ГЕКСЕНОМ-1, ПОЛУЧАЕМЫХ НА ТИТАН-МАГНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

На основе полученных методом ЯМР ^{13}C данных о микроструктуре сополимеров этилена с гексеном-1 и результатов кинетических исследований рассчитаны константы элементарных стадий процесса сополимеризации названных выше мономеров на нанесенном титан-магниевом катализаторе в суспензионном режиме. Константы скоростей присоединения молекул гексена-1 к последнему гексеновому и этиленовому звеньям и молекулы этилена к последнему гексеновому звену возрастают с повышением концентрации гексена-1 в реакционной среде, а скорость присоединения молекул этилена к последнему этиленовому звену вначале возрастает, а затем плавно уменьшается. Это объяснено специфической сольватацией центров роста молекулами α -олефина, предшествующей стадии координации мономера на атоме титана. При этом центры роста с последним этиленовым и гексеновым звеньями сольватируются соответственно одной и двумя-тремя молекулами гексена-1.

Проведенные ранее исследования [1–3] показали, что закрепление соединений переходного металла на поверхности носителя приводит к снижению содержания сомономера в получаемом сополимере, что связывалось с повышением стерических трудностей при координации молекулы α -олефина на гетерогенном центре роста. Там же отмечалось, что одновременно с уменьшением содержания α -олефиновых звеньев закрепление соединения переходного металла на поверхности носителя приводит к повышению микроблочности сополимера. Этот результат не согласуется с предположением о стерическом контроле сополимеризации [4, 5], так как присоединение к объемному концевому звену меньшей по размеру молекулы этилена должно быть предпочтительнее.

С целью уяснения этого противоречия целесообразно сопоставить кинетику сополимеризации с результатами анализа микроструктуры сополимеров этилена с гексеном-1, полученных на нанесенном титан-магниевом катализаторе при различной концентрации α -олефина в реакционной среде.

Этилен, гексен-1, гексан, дизобутилалюминийгидрид очищали по известным методикам, использованным в работе [6]. Сополимеризацию проводили в автоклаве из нержавеющей стали [6] объемом 0,3 л в среде гексана при 80° , концентрации дизобутилалюминий-гидрида 1,4 ммоль/л и парциальных давлениях этилена и водорода 0,46 и 0,1 МПа соответственно. Катализатор получали обработкой носителя на основе MgCl_2 раствором TiCl_4 в гексане при комнатной температуре. Содержание TiCl_4 в катализаторе по данным элементного анализа составляло 1,6 вес. %. Микроструктуру сополимеров определяли методом ЯМР.

Спектры ЯМР ^{13}C сополимеров снимали на спектрометре «Tesla BS 567 A» при частоте 25 МГц и температуре 135° в импульсном режиме с фурье-преобразованием и подавлением спин-спинового взаимодействия ^{13}C ядер с протонами. При регистрации спектров интервал между импуль-

сами составлял 6 с при длительности импульса 12 мкс, спектральной ширине 7600 Гц и числе прохождения 900. В качестве растворителя использовали о-дихлорбензол с добавкой 20 об.% пердейтеробензола, служившего источником сигнала стабилизации по дейтерию. Отнесение линий в спектре производили на основании литературных данных и расчетов по аддитивной схеме [1, 8].

Содержание звеньев гексена-1 в сополимере определяли как отношение удвоенной интенсивности хорошо разрешенной линии предпоследнего углеродного атома бутенового бокового ответвления при $\sigma=23,5$ м. д. (I_b) к интенсивности сигналов атомов основной углеродной цепи:

$$P_\alpha = 2I_b / (I_c - 4I_b),$$

где I_c — суммарная интенсивность спектра. Долю звеньев гексена-1, образующих в сополимере гексеновые последовательности $P_{\alpha\alpha}$ определяли как

$$P_{\alpha\alpha} = (I_b - I_r) / I_b,$$

где I_r — интенсивность сигналов третичных углеродных атомов, принадлежащих одиночным звеньям гексена-1 в ПЭ цепи при $\sigma=38,2$ м. д.

Согласно работе [7], для определения истинной интенсивности линий спектра интервал между высокочастотными импульсами Δt должен составлять 35 с. Сравнение спектров ^{13}C ЯМР сополимеров, полученных при 35 и 6 с, показало, что относительная интенсивность линий А и В в первом случае в 1,25 раза больше, чем во втором. В то же время при $\Delta t=6$ с можно добиться значительно лучшего разрешения спектра. Поэтому для повышения точности измерений спектры снимали при $\Delta t=6$ с, а при расчетах полученные интенсивности аналитических линий умножали на коэффициент 1,25. Погрешность в определении P_α и $P_{\alpha\alpha}$ составляла $\pm 4\%$.

Значения констант сополимеризации и констант элементарных стадий рассчитывали без учета влияния предпоследнего мономерного звена по следующим зависимостям (с точностью до постоянной):

$$\begin{aligned} r_2 &= \frac{c_\alpha P_{\alpha\alpha}}{c_\alpha (1 - P_{\alpha\alpha})} \\ r_1 &= \frac{P_\alpha c_\alpha^2 r_2}{P_\alpha c_\alpha^2} + \frac{c_\alpha P_\alpha}{c_\alpha P_\alpha} - \frac{c_\alpha}{c_\alpha} \\ K_{22} &= \frac{P_{\alpha\alpha} K_\pi P_{\alpha\alpha}}{c_\alpha} \\ K_{12} &= \frac{K_\pi P_{\alpha\alpha}}{c_\alpha} (1 - P_{\alpha\alpha}) \\ K_{21} &= K_{22}/r_2, \quad K_{11} = r_1/K_{12}, \end{aligned}$$

где c_α и c_β — мольные концентрации гексена-1 и этилена в реакционной среде, P_α — мольная доля этиленовых звеньев в сополимере.

Анализ строения сополимеров показывает, что с повышением концентрации α -олефинов в реакционной среде содержание гексеновых звеньев в сополимере P_α и доля гексеновых звеньев $P_{\alpha\alpha}$, находящихся в составе гексеновых последовательностей, возрастают (рис. 1). При этом зависимости P_α и $P_{\alpha\alpha}$ от c_α имеют параболический и S -образный характер. Расчеты на основании полученных результатов показывают, что с повышением содержания в реакционной среде α -олефина значения констант, скорость присоединения молекул гексена-1 к последнему этиленовому и гексеновому звеньям (K_{12} и K_{22}) и молекул этилена к последнему гексеновому звену K_{21} монотонно возрастают (рис. 2). При этом зависимости K_{21} и K_{22} от c_α имеют S -образный характер. В отличие от них зависимость константы скорости присоединения молекулы этилена к последнему этиленовому звену K_{11} от c_α имеет экстремальный характер с максимумом при $c_\alpha \approx 0,3$ моль/л.

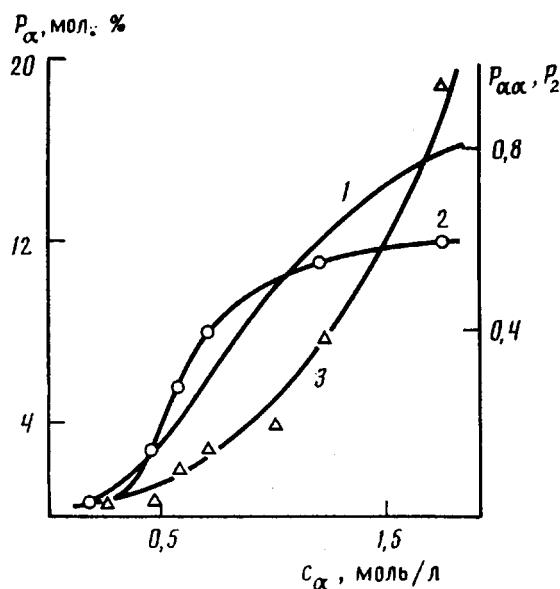


Рис. 1. Зависимости величины P_2 (1), доли гексеновых звеньев, входящих в состав гексеновых последовательностей $P_{\alpha\alpha}$ (2) и содержания гексеновых звеньев в сополимере P_α (3) от концентрации гексена-1 в реакционной среде

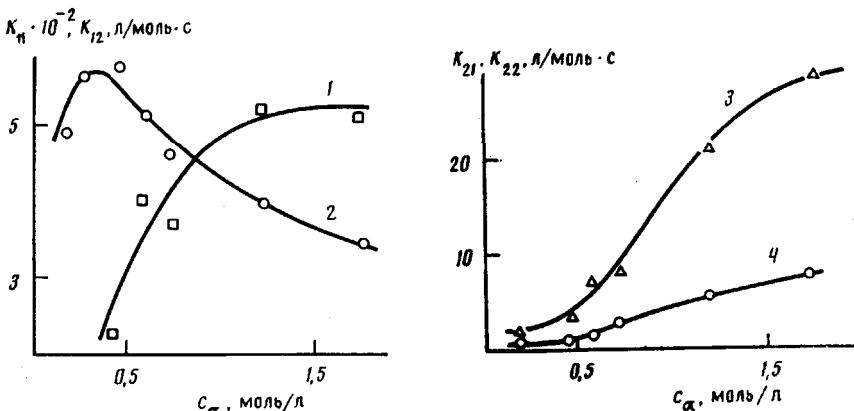
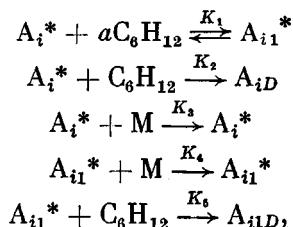


Рис. 2. Зависимости констант сополимеризации K_{12} (1), K_{11} (2), K_{21} (3) и K_{22} (4) от концентрации гексена-1 в реакционной среде. Кривые рассчитаны по кинетической модели, параметры которой приведены в таблице

Для количественного описания полученных зависимостей использовалось предположение о модификации центров роста сомономером в результате их специфической сольватации [9]. При этом предполагали, что сомономер, с одной стороны, модифицирует центры роста, повышая их активность, а с другой — приводит к частичной дезактивации катализатора за счет его отравления примесями, ускорения процесса перевосстановления и т. д. Это означает, что процесс полимеризации описывается схемой



Результаты кинетических расчетов

Реакция	Кинетические константы						
	K_1 , (л/моль) ^a	K_2 , л/моль	K_3	K_4	K_5 , л/моль	α	K_4/K_3
			л/моль·с	л/моль			
$A_1^* + C_2H_4 \xrightarrow{K_{11}} A_1^*$	1,5	1,7	260	1800	1,7	0,8	6,9
$A_1^* + C_6H_{12} \xrightarrow{K_{12}} A_2^*$	0,8	1,8	0,5	31	1,8	1,8	62
$A_2^* + C_2H_4 \xrightarrow{K_{21}} A_1^*$	1	0,1±0,1	1,9	33	0,1±0,1	2,5	17
$A_2^* + C_6H_{12} \xrightarrow{K_{22}} A_3^*$	1	0,1±0,1	0,1	9,0	0,1±0,1	2,5	90

где $A_i^* = A_1^*$ и A_2^* — центры роста с последним этиленовым и гексеновым звеньями; A_{ii}^* — центры роста A_i^* , сольватированные α молекулами гексена-1; A_{iD} и A_{iiD} — центры роста A_i^* и A_{ii}^* , дезактивированные в результате введения в реакционную среду сомономера; $M-C_2H_4$ или C_6H_{12} .

Результаты кинетических расчетов по приведенной выше схеме для каждой из элементарных реакций (таблица) показывают, что сольватация сомономером приводит к повышению активности как центров A_i^* , так и центров A_2^* . При этом центры роста с последним гексеновым звеном сольватируются большим, чем центры A_1^* , количеством молекул α -олефина и увеличение их активности (K_4/K_3) в результате сольватации проявляется сильнее, чем для центров с последним этиленовым звеном. Возможно, это связано с большей полярностью центров A_2^* , вызванной положительным индуктивным и электромерным эффектами алкильного радикала последнего гексенового звена.

Отношение K_4/K_3 возрастает также с повышением полярности присоединяемой к полимерной цепи молекулы сомономера и максимально при присоединении молекулы гексена-1 к последнему гексеновому звену.

Наблюдаемые изменения отношения K_4/K_3 , возможно, связаны с тем, что сольватационное взаимодействие сомономера с центром роста является первой стадией координации мономера активным центром и облегчает стадию π -комплексообразования мономера с атомом металла центра роста, лимитирующую скорость процесса. В связи с этим отношение K_4/K_3 увеличивается с повышением полярности как мономера, так и центра роста. Данный вывод подтверждается результатами расчета констант сополимеризации для сольватированных и несольватированных центров роста. Для сольватированных центров роста r_1 и r_2 определяли как отношение констант K_4 для реакций K_{11} , K_{12} и K_{21} , K_{22} соответственно. Для несольватированных активных центров r_1 и r_2 рассчитывали аналогичным образом, но вместо K_4 брали значения K_3 соответствующих элементарных реакций. Оказалось, что для сольватированных центров значения r_1 и r_2 составляют соответственно 66 и 0,31, тогда как для несольватированных центров $r_1=550$, $r_2=0,053$, т. е. сольватация центров роста сильнее повышает скорость встраивания в полимерную цепь относительно полярного α -олефина, чем скорость присоединения молекул этилена. Это способствует увеличению сополимеризующей способности катализатора с ростом c_α .

По всей видимости, этим объясняется характер зависимости P_α от c_α , так как повышение концентрации α -олефина в реакционной среде приводит к модификации центров роста, сопровождающейся повышением их сополимеризующей способности. При этом параболический характер зависимости P_α от c_α наиболее отчетливо проявляется при высоких концентрациях гексена-1 (рис. 1).

Предположение о стадии сольватации, предшествующей стадии π -комплексообразования α -олефина с центром роста, позволяет объяснить S -

образный характер зависимости $P_{\alpha\alpha}$ от c_α , так как в этом случае $P_{\alpha\alpha}$ должна быть пропорциональна доле центров роста с последним гексеновым звеном, сольватированных молекулами гексена-1 (P_2). В рамках предлагаемой кинетической модели эта зависимость описывается функцией

$$P_2 = \frac{K_1 c_\alpha^a}{K_1 c_\alpha^a + 1},$$

имеющей при $a=2,5$ S-образный вид (рис. 1). Некоторое отличие изменении P_2 от изменения $P_{\alpha\alpha}$, вероятно, объясняется тем, что сольватационное взаимодействие, предшествующее стадии π-комплексообразования, возможно при наличии во внешней координационной сфере центра роста не только двух-трех, но и другого числа молекул α-олефина.

Константа скорости дезактивации центров роста в присутствии гексена-1 (K_2 и K_5) максимальны для случая присоединения молекулы этилена к последнему этиленовому звену (таблица). Возможно, это связано с тем, что данный процесс может замедляться не только в результате дезактивации катализатора, но и из-за конкуренции между молекулами этилена и гексена-1 в реакции присоединения к последнему этиленовому звену. Для центров роста с последним гексеновым звеном существенных различий в значениях K_2 и K_5 при присоединении молекул этилена и гексена-1 замечено не было.

Таким образом, полученные результаты позволяют высказать предположение о том, что центры роста с последним α-олефиновым звеном сольватируются сильнее, чем центры роста с последним этиленовым звеном. При этом сольватация, предшествующая стадии π-комплексообразования молекул мономера с атомом Ti центра роста, в большей степени облегчает встраивание в полимерную цепь молекул α-олефина, что приводит к повышению микроблочности сополимера и обогащению его сомономерными звеньями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yechetskaya L. G., Bukatov F. D., Zakharov V. A., Nosov A. V. // Makromolek. Chem. 1987. B. 188. № 11. S. 2573.
2. Родионов А. Г., Баулин А. А., Хачатуров А. С., Шляков А. М., Иванчев С. С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1075.
3. Баулин А. А., Иванчев С. С., Родионов А. Г., Крейцер Т. В., Гольденберг А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1486.
4. Attendolo P., Zambelli A. // Makromolek. Chem. 1984. B. 185. № 11. S. 2451.
5. Attendolo P., Vitagliano A., Oliva L., Zambelli A. // Makromolek. Chem. 1984. B. 185. № 11. S. 2421.
6. Гапон И. И., Злотников Л. М., Назарова Н. А., Коротков С. И., Григорьев В. А., Иванчев С. С. // Пласт. массы. 1988. № 4. С. 17.
7. Bagada D. C., Rudin A. // Europ. Polymer J. 1987. V. 23. № 10. P. 809.
8. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13. М., 1975.
9. Иванчев С. С., Крыжановский А. В., Гапон И. И., Пономарева Е. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 4. С. 256.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
09.10.89