

УДК 541.64:547.313.3

© 1991 г. Э. А. Майер, Г. Д. Букатов, А. Н. Рассказов,  
В. А. Захаров

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА НА ВЫСОКОАКТИВНЫХ ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ В СРЕДЕ ЖИДКОГО МОНОМЕРА

Исследована зависимость активности и стереоспецифичности катализитической системы на основе титан-магниевого катализатора при полимеризации пропилена в жидким состоянии от концентрации триэтилалюминия, электронодонорного соединения, времени и температуры полимеризации.

В последние годы широко исследуют высокоэффективные катализаторы полимеризации пропилена, содержащие хлориды титана, нанесенные на высокодисперсный дихлорид магния, в сочетании с триалкилами алюминия и электронодонорными соединениями как стереорегулирующими добавками [1]. Применение таких катализитических систем позволило разработать высокоэкономичные процессы производства ПП в среде жидкого мономера и газовой фазе, обеспечивающие выход полимера до 20–30 кг на 1 г катализатора с изотактичностью полипропилена более 96% [2, 3]. Имеющиеся в литературе данные по исследованию полимеризации пропилена на титан-магниевых катализаторах (ТМК) в подавляющем большинстве получены для супензионной полимеризации в среде углеводородного растворителя в присутствии таких стереорегулирующих добавок, как сложные эфиры [1]. Сведения о полимеризации пропилена на ТМК в среде жидкого мономера крайне ограничены [4].

В настоящей работе исследовано влияние ряда условий полимеризации (время, температура, концентрации триэтилалюминия и донорных соединений) на активность и стереоспецифичность ТМК в присутствии более эффективных стереорегулирующих добавок – алкооксипроизводных кремния и при проведении процесса в среде жидкого пропилена.

Титан-магниевые катализаторы  $TiCl_4 : D_1 : MgCl_2$  получали взаимодействием спиртового комплекса  $MgCl_2$  с  $TiCl_4$  в присутствии электронодонорных соединений  $D_1$  (этилбензоат, динизобутилфталат) согласно работе [5]. Содержание титана в катализаторах 3,0–3,5%; удельная поверхность 250–300  $m^2/g$ .

Полимеризацию в жидким пропилене проводили в автоклаве объемом 1 л в присутствии сокатализатора  $AlEt_3$  и донорных соединений  $D_2(PhSi(OR)_3$ , где R-Me, Et; этиланизат). Порядок загрузки компонентов в автоклав при 10–20° был следующим:  $AlEt_3$ ,  $D_2$ , водород, 300–350 г пропилена, ТМК. Затем реакционную среду выдерживали в течение 30 мин при 20°, повышали температуру до 70° в течение 5–10 мин и проводили полимеризацию. Время полимеризации отсчитывали с момента подъема температуры. После охлаждения реактора и дегазации пропилена определяли выход полимера. Изотактичность ПП определяли экстракцией кипящим гептаном в течение 12 ч.

**Влияние условий предварительной полимеризации.** Предварительные испытания ТМК в среде жидкого пропилена показали, что введение катализатора в реакционную зону при температуре полимеризации 70° приводит к образованию ПП с пониженной насыпной плотностью (0,2–0,3  $g/cm^3$ ) по сравнению с супензионной полимеризацией в гексане; в последнем случае насыпная плотность ПП была в 1,5 раза выше. Возможной причиной этого является частичное или полное разрушение пористой частицы катализатора в процессе интенсивного начала полиме-

**Влияние условий преполимеризации на выход и изотактичность ПП \***

Опыт, №	ТМК			Условия преполимеризации		Время полимеризации, ч	Выход ПП, кг/г катализатора	Изотактичность, %
	содержание титана, %	D <sub>1</sub> **	D <sub>2</sub> **	Al/D <sub>2</sub>	температура, °C			
1	3,1	ЭБ	ЭА	4	5	25	1	12,0
2	3,1	ЭБ	ЭА	4	10	25	1	11,5
3	3,1	ЭБ	ЭА	4	20	25	1	9,0
4	3,0	ДИБФ	ФТЭС	10	10	30	2	18,0
5	3,0	ДИБФ	ФТЭС	10	20	30	2	17,4
6	3,0	ДИБФ	ФТМС	10	10	30	2	25,0
7	3,0	ДИБФ	ФТМС	10	20	30	2	24,2
8	3,0	ДИБФ	ФТМС	10	25	30	2	23,0
9	3,0	ДИБФ	ФТМС	10	25	30	2	0,8
10 ***	3,3	ДБФ	ФТМС	20	20(65) ***	30(+5) ***	0	0,9
11	3,3	ДБФ	ФТМС	10	20	30	2	23,0

\* Условия полимеризации: AlEt<sub>3</sub>=18 ммоль/л, 60° (опыты 1–3) и AlEt<sub>3</sub>=3 ммоль/л, 70° (опыты 4–11).

\*\* ЭБ — этилбензоат, ЭА — этиланизат, ДИБФ — дизобутилфталат, ДБФ — дибутилфталат, ФТЭС — фенилтриэтиоксисилан, ФТМС — фенилтриметоксисилан.

\*\*\* В этом опыте после проведения преполимеризации при 20° в течение 30 мин температуру в автоклаве увеличили до 65° в течение 5 мин и затем быстрой дегазацией пропилена реакцию прекратили.

ризации при 70°. Введение катализатора в полимеризационную среду при пониженной температуре (менее 30°) и проведение предварительной полимеризации в мягких условиях (преполимеризация) обеспечивало удовлетворительную насыщенную плотность ПП (0,40–0,45 г/см<sup>3</sup>).

В таблице приведены данные по влиянию условий преполимеризации на выход и изотактичность ПП для различных каталитических систем. Температура преполимеризации в интервале 5–25° практически не влияет на выход и изотактичность ПП для различных ТМК, содержащих в своем составе как моноэфиры (опыты 1–3), так и диэфиры (опыты 4–8). Некоторое снижение выхода ПП с увеличением температуры преполимеризации в случае ТМК, содержащего моноэфир (опыты 1–3), может быть связано с большей дезактивацией этой системы за время преполимеризации при повышенной температуре. Обычно для каталитических систем такого состава наблюдается существенная дезактивация со временем полимеризации [1].

Выход полимера, образующегося за время преполимеризации (опыт 9), составляет небольшую долю от выхода ПП за общее время полимеризации (опыт 8). Небольшую долю также составляет выход ПП за время преполимеризации и подъема температуры в автоклаве до 65° (опыты 10 и 11). ММР изотактической фракции полученного при этом ПП (опыт 10) было широким ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=16,9$ ), что, вероятно, является следствием изменения температуры от 20 до 65° при получении этого полимера. Вместе с тем это мало влияет на полидисперсность конечного ПП ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=5,3$ ), которая соответствует литературным данным для титанмагниевых катализаторов [6].

Изотактичность ПП, полученного в процессе преполимеризации (опыты 9, 10), ниже по сравнению с изотактичностью общего ПП (опыты 8, 11). Это связано, по-видимому, с влиянием температуры полимеризации на изотактичность ПП. Кроме того, изотактичность преполимера достаточно высока (более 90%), а его доля в общем выходе ПП невелика (менее 5%). Поэтому влияние преполимера на выход и изотактичность ПП, полученного в процессе полимеризации, можно считать незначительным.

**Влияние времени полимеризации.** На рис. 1 приведены данные об изменении выхода и изотактичности ПП со временем полимеризации для двух каталитических систем. Увеличение выхода ПП со временем про-

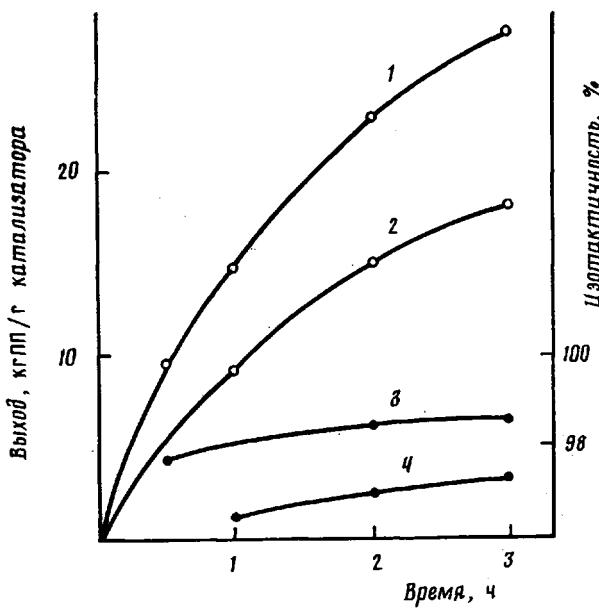


Рис. 1. Зависимость выхода (1, 2) и изотактичности (3, 4) ПП от времени полимеризации на катализаторе  $TiCl_4 : DVF : MgCl_2$  при использовании  $PhSi(OMe)_3$  (1, 3) и  $PhSi(OEt)_3$  (2, 4) в качестве  $D_2[AlEt_3] = 3$  ммоль/л;  $Al/D_2 = 10$ ;  $70^\circ$

исходит нелинейно. Выход ПП за каждый последующий час в 1,5–2,0 раза ниже, чем за предыдущий.

Уменьшение активности ТМК со временем при супензионной полимеризации пропилена наблюдали многие авторы [1]. Причиной этого является взаимодействие между ТМК и триалкилом алюминия независимо от присутствия в системе пропилена и донорного соединения [7, 8]. Вместе с тем механизм дезактивации остается неясным, так как при полимеризации этилена на этих ТМК скорость полимеризации со временем уменьшается незначительно [9, 10]. По сравнению с супензионной полимеризацией пропилена на ТМК, содержащих моноэфиры в качестве донорных соединений, полученные нами данные (рис. 1) указывают на меньшую дезактивацию исследованных ТМК. Это обусловлено, по-видимому, влиянием диэфира, содержащегося в ТМК.

Изотактичность ПП сохраняется высокой и практически не зависит от времени полимеризации (рис. 1). Небольшое ее увеличение с выходом ПП частично может быть обусловлено уменьшением вклада преполимера, имеющего пониженную изотактичность (таблица, опыты 9, 10).

В изученных условиях ФТМС является более эффективным модифицирующим агентом по сравнению с ФТЭС. Интересной особенностью ТМК, содержащих в своем составе диэфиры, является возможность использования таких модификаторов (в данном случае ФТМС), которые обеспечивают как максимальную активность, так и максимальную стереоспецифичность системы. Для ТМК, содержащих в своем составе моноэфиры, введение в систему модификатора для повышения стереоспецифичности, как правило, приводит к понижению активности [1, 11, 12].

**Влияние температуры.** На рис. 2 приведены данные по влиянию температуры полимеризации на выход и изотактичность ПП для катализитических систем с различными аллоксипроизводными кремния. Для всех катализитических систем наблюдается увеличение выхода и изотактичности ПП с повышением температуры до  $70^\circ$ . При  $80^\circ$  выход и изотактичность ПП близки соответствующим данным для  $70^\circ$ .

Высокий выход и высокая изотактичность ПП при температурах полимеризации  $70$ – $80^\circ$  являются важной отличительной особенностью исследованных катализаторов по сравнению с ТМК, содержащими в своем составе моноэфиры, например этилбензоат. Для последних катализаторов

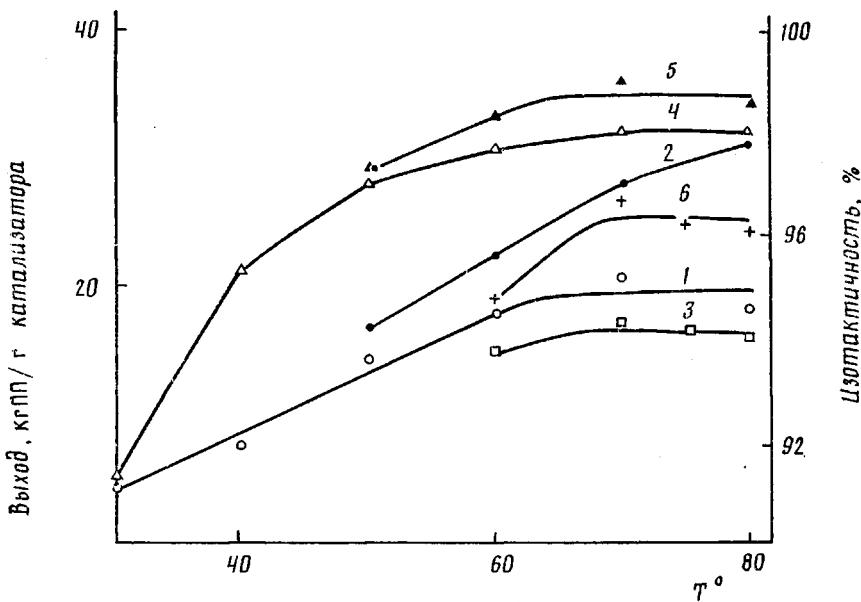


Рис. 2. Зависимость выхода (1–3) и изотактичности (4–6) ПП от температуры полимеризации в присутствии модификаторов  $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$  (1, 4),  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$  (2, 5) и  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$  (3, 6).  $[\text{AlEt}_3]=3$  ммоль/л;  $\text{Al/Si}=10$ ; время 2 ч, содержание Ti в ТМК 2,5%

оптимальной температурой при сусpenзионной полимеризации пропилена являлась температура 60° [13].

Повышение температуры полимеризации приводило к снижению активности и стереоспецифичности ТМК. Уменьшение стереоспецифичности, вероятно, связано с процессом удаления эфира из катализатора, обнаруженным при исследовании взаимодействия ТМК с АlR<sub>3</sub> [1, 14]. В случае ТМК, содержащих диэфиры в своем составе, например фталаты, этот процесс протекает в меньшей степени, благодаря более прочному связыванию диэфира (по сравнению с моноэфиром) с катализатором [15]. В результате высокая стереоспецифичность ТМК сохраняется при повышенной температуре полимеризации.

**Влияние концентрации AlEt<sub>3</sub>.** На рис. 3 показано влияние концентрации триэтилалюминия на выход и изотактичность ПП в случае двух аллоксипроизводных кремния (фенилтриэтокси- и фенилтриметоксисилиан) при постоянном мольном отношении Al/Si=10. При увеличении AlEt<sub>3</sub> с 3 до 18 ммоль/л выход ПП понижается в ~1,5 раза, изотактичность ПП при этом изменяется незначительно.

Уменьшение выхода ПП с ростом концентрации AlEt<sub>3</sub> обусловлено, вероятно, влиянием одновременного возрастания концентрации донорного соединения. Его адсорбция на активных центрах и их частичная блокировка могут приводить к снижению активности ТМК. При этом адсорбция D<sub>2</sub> протекает преимущественно на изоспецифических центрах, так как выход атактического полимера с увеличением концентрации AlEt<sub>3</sub> (и D<sub>2</sub> соответственно) мало изменяется (рис. 3, кривые 3, 4).

Этим, по-видимому, также обусловлено незначительное уменьшение изотактичности ПП с увеличением концентрации сокатализатора (рис. 3, кривые 5, 6).

Резкое уменьшение выхода и изотактичности ПП при концентрации AlEt<sub>3</sub> 2 ммоль/л, вероятно, связано с негативным влиянием примесей в сырье в наших условиях.

**Влияние концентрации D<sub>2</sub>.** На рис. 4 представлены данные о влиянии концентрации донора D<sub>2</sub> на общий выход полимера, выход АПП, а также изотактичность полипропилена. В случае аллоксипроизводных кремния с увеличением концентрации D<sub>2</sub> при постоянной концентрации AlEt<sub>3</sub> (мольное отношение Al/Si изменяется от 40 до 10) выход ПП изменяет-

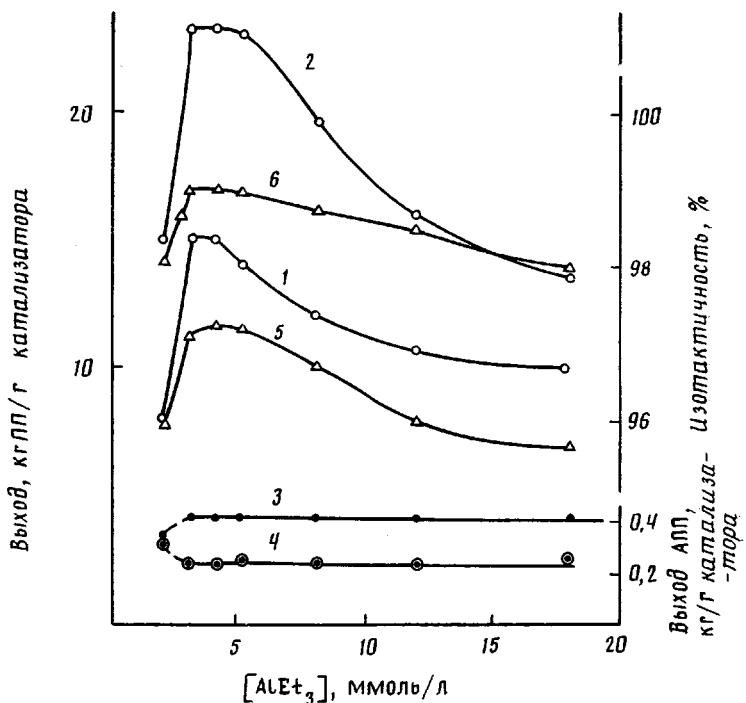


Рис. 3. Зависимость общего выхода ПП (1, 2) и выхода атактического ПП (АПП) (3, 4), а также изотактичности ПП (5, 6) от концентрации сокатализатора для различных  $D_2$ : 1, 3, 5 –  $PhSi(OEt)_3$ ; 2, 4, 6 –  $PhSi(OMe)_3$ .  $Al/Si=10$ ;  $70^\circ$ ; 2 ч (ТМК –  $TiCl_4$  : ДИВФ :  $MgCl_2$  с содержанием титана 3%)

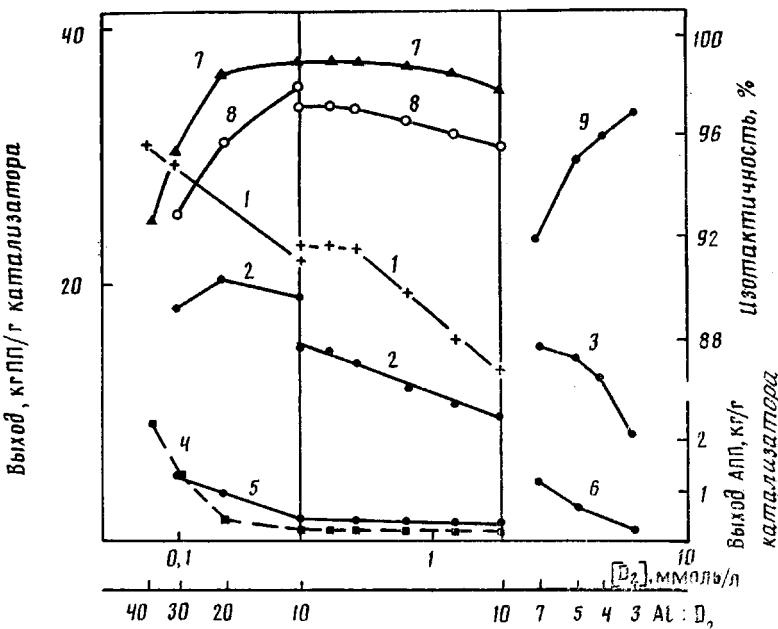


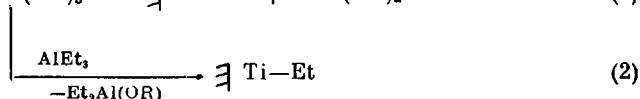
Рис. 4. Влияние концентрации  $D_2$  на общий выход ПП (1–3) и выход АПП (4–6), а также изотактичность ПП (7–9) при использовании различных  $D_2$ : 1, 4, 7 –  $PhSi(OMe)_3$  (условия полимеризации указаны на рис. 2;  $70^\circ$ ); 2, 5, 8 –  $PhSi(OEt)_3$  (условия полимеризации указаны на рис. 2;  $70^\circ$ ); 3, 6, 9 –  $MeOC_6H_4COEt$  (ТМК –  $TiCl_4$  : ЭБ :  $MgCl_2$ ;  $[AlEt_3]=18$  ммоль/л;  $70^\circ$ ). В рамке приведены данные рис. 3

ся мало, тогда как выход АПП уменьшается существенно (в ~3 раза). Как результат, изотактичность ПП увеличивается и достигает высоких значений (с 92–93 до 97–98%).

Полученные данные интересно сопоставить с данными (приведены на рис. 4 в рамке) по влиянию концентрации  $D_2$  при одновременном изменении  $AlEt_3$ , т. е. при постоянном мольном отношении  $Al/Si=10$ , которые показаны на рис. 3. Некоторое различие этих комбинированных данных при  $Al/Si=10$ , вероятно, связано с применением различных образцов ТМК для этих двух зависимостей.

При увеличении концентрации  $D_2$  при  $Al/Si=10$  (данные в рамке) выход атактического ПП не изменяется, тогда как выход изотактического ПП несколько уменьшается, что приводит к незначительному понижению изотактичности ПП.

Таким образом, выход АПП в большей степени определяется мольным отношением  $Al/Si$ . Возможно, что дезактивация нестереоспецифических активных центров происходит в результате взаимодействия с  $D_2$  [например, реакция (1)]:



Уменьшение выхода изотактического ПП обусловлено в основном увеличением концентрации  $D_2$ , а не изменением мольного отношения  $Al/Si$ . Дезактивация стереоспецифических центров (в ~2 раза при увеличении  $[Si]$  в 20 раз) протекает в существенно меньшей степени, чем для нестереоспецифических центров (в ~6 раз при увеличении  $[Si]$  в 4 раза).

В случае использования этиланизата (ЭАН) в качестве  $D_2$  для ТМК, содержащих моноэфиры вместо фталатов, наблюдаются аналогичные зависимости (рис. 4, кривые 3, 6 и 9). С увеличением концентрации ЭАН наблюдается существенное уменьшение выхода АПП по сравнению с изотактическим ПП и соответственно увеличивается изотактичность последнего. Основным отличием от алcoxиспроизводных кремния является меньшая эффективность ЭАН; для подавления атактической полимеризации требуются высокие концентрации ЭАН (в ~20 раз выше). Выход изотактического ПП при этом соответствует выходу ПП при высоких концентрациях кремнийсодержащих модификаторов.

Авторы благодарят С. А. Сергеева и Б. К. Дудченко за предоставленные образцы титан-магниевого катализатора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barbe P. C., Cecchin G., Noristi L. // Advances in Polymer Science. Heidelberg, 1987. V. 81. P. 1.
2. Hydrocarbon Processing. 1985. V. 64. № 11. P. 162.
3. Choi K. V., Ray W. H. // Chem. Engng Sci. 1988. V. 43. № 10. P. 2587.
4. Omicini G. // Chem. Age India. 1987. V. 38. N 4. P. 139.
5. Hu Y., Chien J. C. W. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. 1988. V. 26. № 8. P. 2003.
6. Keii T. // Makromolek. Chem. 1984. B. 185. S. 1537.
7. Nirisen O. // Avh. Inst. Uorg. Kjemi. 1985. V. 14. № 44. P. 51.
8. Spitz R., Lacombe J. L., Guyot A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 11. P. 2625.
9. Giannetti E., Albizzati E. // Makromolek. Chem. 1985. B. 185. № 5. S. 907.
10. Kashiwa N., Yoshitake J. // Makromolek. Chem. 1984. B. 185. № 6. S. 1133.
11. Sergeev S. A. // Makromolek. Chem. 1983. B. 184. № 11. S. 2421.
12. Busico V. // Makromolek. Chem. 1986. B. 186. № 5. S. 1115.
13. Hsieh H. L. // Polymer J. 1980. V. 12. № 9. P. 597.
14. Dumas C., Hsu C. C. // J. Macromol. Sci. C. 1985. V. 24. N 3. P. 355.
15. Terano M. // Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization. Heidelberg, 1988. P. 55.

**E. A. Mayer, G. D. Bukatov, A. N. Rasskazov,  
V. A. Zakharov**

**POLYMERIZATION OF PROPYLENE  
ON HIGH-ACTIVE TITANIUM-MAGNESIUM CATALYSTS  
IN THE LIQUID MONOMER MEDIUM**

**S u m m a r y**

The dependence of activity and stereospecificity of the catalytic system based on the titanium-magnesium catalyst in polymerization of liquid propylene on the concentration of triethylaluminium and electrodonor, duration and temperature of polymerization has been studied.