

УДК 541.64:547(256.2+258.2)

© 1991 г. Л. М. Злотников, Е. Л. Пономарева, В. А. Григорьев,
В. П. Будтов

**О РОЛИ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА
НА ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Исследовано влияние природы и концентрации алюминийорганического соединения при полимеризации этилена на титанмагниевые катализаторах. Установлено, что тип алюминийорганического соединения оказывает влияние на ММР ПЭ. Зависимости скорости полимеризации этилена от концентраций $\text{Al}(\text{изо}-\text{Bu})_2\text{H}$ и водорода указывают на существенное влияние стерических факторов при комплексообразовании между катализитическими центрами и алюминийорганическим соединением. Обнаружено, что характер зависимостей средних ММ и полидисперсности ПЭ от концентрации $\text{Al}(\text{изо}-\text{Bu})_2\text{H}$ определяется концентрацией водорода в реакционной зоне; на основании этого сделано предположение об участии водорода в химической модификации активных центров.

К числу ключевых и активно обсуждаемых проблем катализитической полимеризации олефинов относится роль алюминийорганического соединения (АОС) в полимеризационном процессе. Несмотря на то что основные функции АОС схематично отражены в обобщенной кинетической модели [1], значительная неопределенность в этом вопросе связана с участием АОС как в образовании активных центров (АЦ), так и в дальнейших превращениях последних. В настоящей работе роль АОС исследовали в процессе полимеризации этилена на нанесенных титанмагниевых катализаторах (ТМК).

Очистку реагентов и полимеризацию этилена (в 0,1 л гексана при 353 К и общем давлении $P_{\text{общ}}=0,69$ МПа) проводили по обычной методике [2]. ТМК-1 состава $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-P}$ (P – полимерный углеводород; 0,8% Ti) получали по методике [3]; ТМК-2 состава $\text{TiCl}_{4-n}(\text{OPh})_n/\text{MgCl}_2\text{-P}$ ($n \sim 1$; 1,1% Ti) получали по методике [4]. ММР полиэтилена определяли методом ГПХ в σ -дихлорбензоле при 408 К на гель-хроматографе «Waters-200» и рассчитывали согласно работе [5]. ММР полиэтилена, синтезированного без водорода, определяли методом скоростной седиментации на центрифуге МОМ и рассчитывали по формуле, приведенной в работе [6].

На рис. 1 представлены зависимости $k_{\text{эфф}}=f(\tau)$ ($k_{\text{эфф}}=w/C_m$, где w – скорость полимеризации, C_m – концентрация этилена в зоне реакции) для ТМК-1 и ТМК-2, активированных различными АОС. Данные рис. 1 указывают на идентичный характер влияния природы АОС на активность ТМК независимо от типа последнего и присутствия водорода. При этом кинетические кривые полимеризации этилена на катализитических системах, содержащих ТМК-1 и ТМК-2, различны: последние характеризуются большей активностью, выраженной нестационарностью $k_{\text{эфф}}$ во времени (кроме полимеризации с $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$), и более коротким «индукционным периодом» W . Исходя из того, что эти различия связаны с высокоактивными АЦ, содержащими феноксильный лиганд, и учитывая возможность частичной дезактивации данных АЦ при переносе феноксильного лиганда на АОС [7], можно предположить, что для «состаренных» катализитических систем различия между ТМК-1 и ТМК-2 будут в значительной степени нивелированы. Полимеризация этилена на катализитических системах, подвергавшихся экспозиции компонентов катализаторного комплекса в атмосфере аргона или водорода, подтверждает данное предположение (рис. 2). Существенно также то, что молекулярно-массовые характеристики ПЭ при использовании «состаренных» катализитических систем изменяются незна-

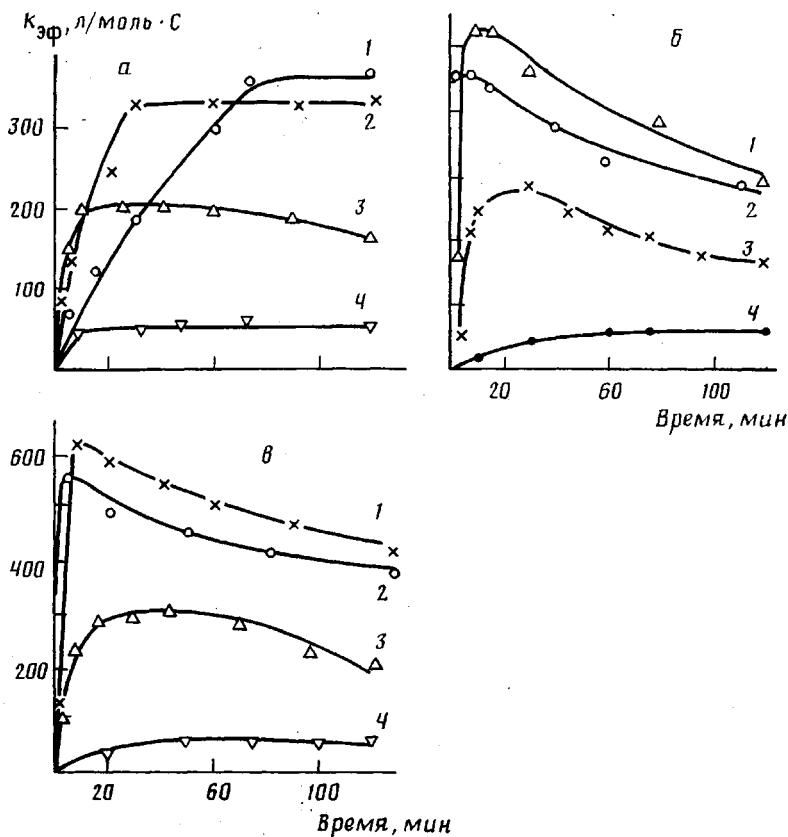


Рис. 1

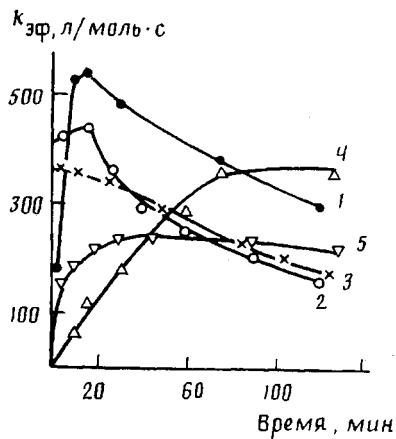


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости $k_{\text{эф}}$ от времени полимеризации при концентрации АОС $2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л: а - [ТМК-1] = $=0,12$ г/л, $[H_2]=30$ об.%; б - [ТМК-2] = $0,1$ г/л, $[H_2]=30$ об.%; в - [ТМК-2] = $0,05$ г/л, $[H_2]=0$. 1 - $\text{Al}(\text{изо}-\text{Bu})_2\text{H}$; 2 - $\text{Al}(\text{Et})_3$; 3 - $\text{Al}(\text{изо}-\text{Bu})_3$; 4 - $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$

Рис. 2. Зависимости $k_{\text{эф}}$ от времени полимеризации для исходных и «состаренных» ТМК-2 (1-3) и ТМК-1 (4, 5) при концентрации $\text{Al}(\text{изо}-\text{Bu})_2\text{H}$ $0,3$ г/л. Условия экспозиции (353 К, 2 ч): 2 - $P_{H_2}=0,18$ МПа; $P_{\text{общ}}=0,33$ МПа; 3, 5 - $P_{Ar}=0,03$ МПа; $P_{\text{общ}}=0,18$ МПа

чительно (табл. 1). Этот факт, равно как и достаточно близкие значения средних ММ и полидисперсности ПЭ для «исходных» катализитических систем на основе ТМК-1 и ТМК-2, также можно рассматривать как результат трансформации АЦ катализитических систем, содержащих ТМК-2, при реакции с АОС. Действительно, в процессе переноса феноксильного лиганда из координационной сферы атома титана ТМК-2 на АОС, протекающего как при «старении» компонентов катализаторного комплекса, так и в ходе полимеризационного процесса, кинетические характеристики активных центров ТМК-1 и ТМК-2 будут сближаться.

Из рис. 2 также видно, что для «состаренных» катализитических систем наблюдается практическое исчезновение (для ТМК-2) или значительное сокращение (для ТМК-1) индукционного периода W . Это указывает на

Таблица 1

Влияние «старения» ТМК на ММР полиэтилена *

Катализатор	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
TMK-1	19	220	11,5
TMK-1 («старение» в Ar)	18	175	10
TMK-2	16	170	11
TMK-2 («старение» в H ₂)	17	140	8
TMK-2 («старение» в Ar)	21	200	7

* Условия экспозиции катализаторного комплекса те же, что и на рис. 2.

Таблица 2

Влияние природы АОС на ММР полиэтилена *

Катализатор	АОС	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
TMK-2 ([H ₂]=0)	Al(iso-Bu) ₂ H	250	1000	4,0
	Al(Et) ₃	450	1800	4,0
	Al(iso-Bu) ₃	350	2200	6,3
TMK-2 ([H ₂]=30 об. %)	Al(iso-Bu) ₂ H	16	190	12,0
	Al(Et) ₃	27	180	6,6
	Al(iso-Bu) ₃	16	200	12,5
	Al(Et) ₂ Cl	44	525	11,8
TMK-1 ([H ₂]=30 об. %)	Al(iso-Bu) ₂ H	19	220	11,5
	Al(Et) ₃	16	136	8,5

* Условия полимеризации те же, что и на рис. 1.

определенное значение реакций алкилирования Ti в образовании АЦ. К аналогичному выводу приводит и рассмотрение влияния типа АОС на k_{eff} (рис. 1); наивысшие значения k_{eff} в первые минуты полимеризации реализуются для Al(Et)₃ — наиболее сильного алкилирующего агента в изученном ряду АОС, в то время как восстановительная способность Al(iso-Bu)₂H, с которым k_{eff} максимальна, выше, чем алкилирующая [8]. Это позволяет предположить, что для данных ТМК процессы восстановления Ti на стадии образования АЦ не играют основной роли. Напротив, в случае с Al(Et)₂Cl наиболее слабым алкилирующим и восстанавливющим агентом в изученном ряду АОС — наблюдается наиболее длительный индукционный период W и последующая стационарность последней. Это подтверждает, что восстановительное деалкилирование титана в АЦ является одним из основных процессов дезактивации АЦ.

Известно, что до настоящего времени дискуссионной остается структура АЦ, в частности моно- или биметаллическое строение последних. При этом ключевым вопросом является именно роль АОС в образовании, функционировании и возможном включении в состав АЦ. Для катализитических систем на основе ТМК-2 методом стопперов было показано, что величина константы k_p скорости роста макроцепи ПЭ зависит от типа АОС [9]. Следовательно, по крайней мере часть АЦ имеет биметаллический характер. Однако, литературные данные о влиянии природы АОС на величину k_p довольно противоречивы [10]. Концепция вхождения АОС в состав АЦ лучше объясняет известные результаты по элиминированию и замещению АОС в ходе полимеризации [11, 12] и полученные данные о влиянии типа АОС на ММР полиэтилена (табл. 2). Однако, зависимость от природы АОС величин средних ММ и полидисперсности ПЭ нельзя рассматривать как прямое и исчерпывающее доказательство вхождения АОС в состав АЦ, поскольку ММР определяется суперпозицией отношений скоростей реакций роста и ограничения роста макроцепей для всех АЦ и не является прямой характеристикой реакционной способности последних. Очевидно, что с различными АОС неидентичные ММР полиэтилена могут реализоваться и без вхождения АОС в состав АЦ, например благодаря вариациям скоростей и глубины восстановления переходного металла с различными АОС.

Интерпретация влияния природы АОС на ММР полиэтилена осложнена участием АОС не только в образовании, но и в дальнейших реакциях АЦ. В частности, комплексообразование между АЦ и АОС может блокировать координационную ва-

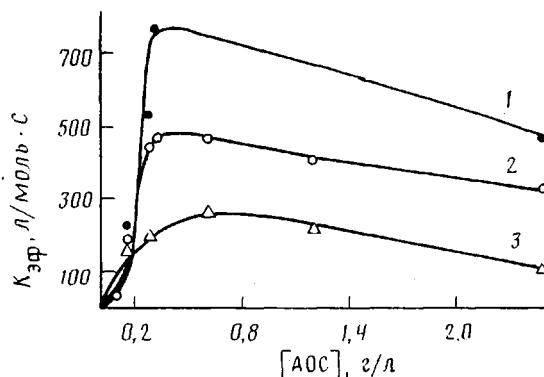


Рис. 3. Влияние концентрации $\text{Al}(\text{изо-Ви})_2\text{H}$ на $k_{3\phi}$ для ТМК-2. Здесь и на рис. 4 $[\text{H}_2]=0$ (1), 25 (2) и 50 об.% (3)

кансию АЦ, исключая тем самым данный АЦ из полимеризационного процесса. Подобное взаимодействие обратимо [11, 12] и в дальнейшем может привести как к элиминированию данной молекулы АОС, так и к обмену между одной из алкильных групп АОС и лигандом АЦ, в том числе и макроцепью (перенос цепи на АОС). Существенно, что образование комплексов с АОС возможно не только для центров роста, но и для центров инициирования, образующихся (кроме начального периода полимеризации) при реакциях передачи цепи. Считается, что для превращения этих центров в центры роста необходимо (пере)алкилирование центров инициирования в центры роста путем реакции с АОС или мономером [1]. Представляется, что информация о подобных функциях АОС может быть получена при рассмотрении эффектов варьирования концентраций как АОС, так и водорода, поскольку при переносе макроцепей на АОС и на водород образующиеся центры инициирования различны (соответственно алкильного и гидридного типа).

На рис. 3 приведены зависимости $k_{3\phi}$ от концентрации $\text{Al}(\text{изо-Ви})_2\text{H}$ при различном содержании водорода, имеющие типичный для гетерогенных катализитических систем вид [10]. При введении в зону реакции водорода оптимальная (соответствующая максимальному значению $k_{3\phi}$) концентрация $\text{Al}(\text{изо-Ви})_2\text{H}$ возрастает, но для сравнительно низких концентраций $\text{Al}(\text{изо-Ви})_2\text{H}$ $k_{3\phi}$ мало меняется при различном содержании водорода. Существенно, что введение водорода приводит к более резкому, чем в опытах без водорода, понижению $k_{3\phi}$ с ростом концентрации $\text{Al}(\text{изо-Ви})_2\text{H}$. Совокупность этих результатов можно рассматривать как доказательство более эффективного блокирования АОС именно гидридных форм АЦ (образовавшихся при переносе макроцепи ПЭ на водород) и указывает на важную роль стерических факторов в данном процессе. Понижение константы скорости реакции передачи макроцепи на АОС при переходе от $\text{Al}(\text{Et})_3$ к $\text{Al}(\text{изо-Ви})_3$ [13] обусловлено также стерическими факторами.

В табл. 3 приведены данные о ММР полиэтилена, синтезированного на ТМК-2 при различных концентрациях $\text{Al}(\text{изо-Ви})_2\text{H}$ и содержании водорода в газовой фазе 25 и 50 %. Из таблицы следует, что рост концентрации $\text{Al}(\text{изо-Ви})_2\text{H}$ при 25 % H_2 приводит к незначительному расширению ММР, а при 50 % H_2 оно практически не зависит от концентрации $\text{Al}(\text{изо-Ви})_2\text{H}$. Ранее [14] для этой катализитической системы было установлено, что в отсутствие водорода ММР полиэтилена существенно расширяется с ростом концентрации $\text{Al}(\text{изо-Ви})_2\text{H}$. Таким образом, при различном содержании водорода варьирование концентрации $\text{Al}(\text{изо-Ви})_2\text{H}$ неидентично влияет не только на $k_{3\phi}$, но и на ММР, что подтверждает значимость стерических факторов при образовании комплексов между АЦ и АОС. Очевидно, что данный процесс наименее вероятен для АЦ, содержащих в своей координационной сфере объемные феноксильные лиганды. Последние характеризуются большей величиной k_p [9], и, вероятно, производят более высокомолекулярный ПЭ [7]. Введение в полимеризационный процесс водорода может привести к замене феноксильного или алкильного лиганда данных АЦ на гидридный, что повышает доступность АЦ при образовании комплексов с АОС.

Таблица 3

Влияние концентраций $\text{Al}(\text{изо-Bu})_2\text{H}$ и H_2 на ММР ПЭ *

$[\text{Al}(\text{изо-Bu})_2\text{H}]$, г/л	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
	$[\text{H}_2] = 25$ об. %			$[\text{H}_2] = 50$ об. %		
0,15	40	210	5,3	5	43	8,6
0,30	32	175	5,5	4	42	10,5
0,60	36	245	6,8	10	62	6,2
1,20	30	210	7,3	10	76	7,6
2,50	38	210	5,5	7	52	7,4

* Условия полимеризации те же, что и на рис. 3 и 4.

С учетом допущения о различиях АЦ не только по реакционной способности, но и по стерической доступности для комплексообразования с АОС находит объяснение установленный в работе [14] факт расширения ММР полиэтилена с ростом концентрации $\text{Al}(\text{изо-Bu})_2\text{H}$ в отсутствие водорода за счет резкого понижения величины \bar{M}_n при незначительном изменении \bar{M}_w . Вероятно, для катализитической системы ТМК-2 с $\text{Al}(\text{изо-Bu})_2\text{H}$ перенос макроцепи ПЭ на АОС (которому предшествует образование комплекса между АЦ и АОС!) протекает главным образом на АЦ, не имеющих феноксильного лиганда (данная катализитическая система характеризуется по крайней мере двумя типами АЦ [7]). При этом незначительное число фенолсодержащих АЦ, для которых передача макроцепи ПЭ стерически затруднена (для данных АЦ основной процесс ограничения цепи ПЭ — перенос на мономер) продуцируют макромолекулы ПЭ более высокой ММ, что, естественно, в первую очередь оказывает влияние на величину \bar{M}_w . С увеличением концентрации водорода в реакционной зоне стерическая доступность данных АЦ возрастает в сравнительно большей степени, благодаря чему характер изменения \bar{M}_n и \bar{M}_w должен быть практически одинаковым.

Подобная интерпретация результатов, полученных как в работе [14], так и в настоящей работе, непротиворечиво описывает характер изменения $k_{\text{аф}}$ и ММР полиэтилена, но оказывается, на наш взгляд, недостаточной для объяснения изменения значений средних ММ полимера (табл. 3). Как следует из рис. 4, в отсутствие водорода с ростом концентрации $\text{Al}(\text{изо-Bu})_2\text{H}$ средняя степень полимеризации \bar{P}_n «нормально» уменьшается (увеличивается $1/\bar{P}_n$); при 25% H_2 она практически не зависит от концентрации $\text{Al}(\text{изо-Bu})_2\text{H}$, а при 50% H_2 увеличение концентрации $\text{Al}(\text{изо-Bu})_2\text{H}$ — слабого ограничителя роста макроцепи — приводит к заметному росту \bar{P}_n . Эти результаты, с нашей точки зрения, не находят удовлетворительного объяснения без допущения об участии водорода не только в ограничении роста макроцепи ПЭ, но и в модификации самих АЦ, приводящей к изменению (по крайней мере для части АЦ) как химического состава, так и соответственно кинетических характеристик последних. Отметим, что факт увеличения ММ полиэтилена с ростом концентрации АОС хорошо известен для «классических» катализитических систем на основе TiCl_4 и объясняется увеличением доли АЦ, содержащих Ti (III) и продуцирующих более высокомолекулярный ПЭ, чем АЦ, основанные на Ti (IV) [15]. Однако восстановление Ti в ТМК-2 при реакции с $\text{Al}(\text{изо-Bu})_2\text{H}$ протекает достаточно медленно [7]. При этом необходимо учитывать, что данные, полученные для взаимодействия ТМК и АОС в модельных условиях (в отсутствие полимеризации), могут неадекватно отражать процессы в реальной полимеризационной системе. Можно предположить, что водород оказывает промотирующее воздействие на восстановление Ti в ТМК, особенно при высоких концентрациях АОС. Тем не менее для обоснованного ответа на вопрос о причинах трансформации АЦ в присутствии водорода необходимо проведение специальных исследований.

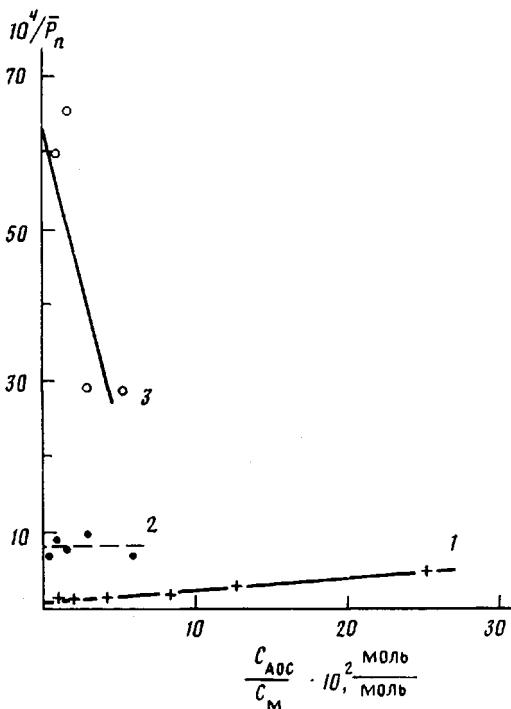


Рис. 4. Зависимость обратной среднечисленной степени полимеризации этилена от отношения концентрации мономера и АОС

Авторы благодарят В. М. Беляева за определение ММР сверхвысокомолекулярного ПЭ методом скоростной седиментации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Böhm L. L. // Polymer. 1978. V. 19. № 5. P. 519.
2. Злотников Л. М., Семенова А. С., Пономарева Е. Л., Стефанович Л. Г., Будгов В. П. Каталитические и инициирующие системы для синтеза и модификации полимеров. Л., 1983. С. 8.
3. Махтарулин С. И., Захаров В. А., Ермаков Ю. И., Никитин В. Е., Сушилина А. Н., Сергеев В. А., Поляков А. В., Пилиповский В. И., Семенова А. С. А. с. 636020 СССР // Б. И. 1978. № 45. С. 29.
4. Махтарулин С. И., Захаров В. А., Никитин В. Е., Хмелинская А. Д., Семенова А. С., Григорьев В. А., Стефанович Л. Г., Злотников Л. М. Пат. 230160 ГДР // Изобр. стран мира. 1985. Вып. 16. № 13. С. 5.
5. Будгов В. П., Пономарева Е. Л., Беляев В. М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2152.
6. Беляев В. М., Будгов В. П., Дунгов Ф. И., Брауэр Е. // Пласт. массы. 1979. № 8. С. 25.
7. Злотников Л. М., Пономарева Е. Л., Хайкин С. Я., Коротков С. И., Григорьев В. А., Будгов В. П., Иванчев С. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 16.
8. Корнеев Н. Н., Попов А. Ф., Кренцель Б. А. Комплексные металлоорганические катализаторы. Л., 1969. 208 с.
9. Злотников Л. М., Бауман А. А., Соколов В. Н., Григорьев В. А., Будгов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2527.
10. Жубанов Б. А., Заворогин Н. Д. Координация и катализ полимеризации олефинов. Алма-Ата, 1987. 256 с.
11. Keii T. // J. Indian Chem. Soc. 1979. V. 56. № 3. P. 269.
12. Kohara T., Shinoyama M., Doi Y., Keii T. // Makromolek. Chem. 1979. B. 180. № 9. S. 2139.
13. Захаров В. А., Букатов Г. Д., Ермаков Ю. И. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 11. С. 2213.
14. Злотников Л. М., Пономарева Е. Л., Махтарулин С. И., Семенова А. С., Будгов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 1. С. 14.
15. Полиэтилен низкого давления: научно-технические основы промышленного синтеза/Под ред. Полякова А. В. Л., 1980. 240 с.

L. M. Zlotnikov, Ye. L. Ponomareva, V. A. Grigor'ev,
V. P. Budtov

ON THE ROLE OF THE ORGANOALUMINIUM COMPOUND
IN POLYMERIZATION OF ETHYLENE ON TITANIUM-MAGNESIUM
CATALYSTS

S u m m a r y

Influence of the nature and concentration of the organoaluminium compound on polymerization of ethylene on titanium-magnesium catalysts has been studied. The type of the organoaluminium compound is shown to affect the MMD of PE. The dependences of the rate of polymerization of ethylene on the concentration of $\text{Al}(\text{iso-Bu})_2\text{H}$ and hydrogen point out the essential effect of steric factors in formation of the complex between the catalytic centres and organoaluminium compound. The character of dependences of average MM and of polymolecularity of PE on the concentration of $\text{Al}(\text{iso-Bu})_2\text{H}$ is found to depend on the hydrogen concentration in the reaction zone. On the basis of this fact the participation of hydrogen in chemical modification of active centres is assumed.