

УДК 541.64 : 547.313

© 1991 г. Н. М. Гульцева, Т. М. Ушакова, А. М. Аладышев,
Л. Н. Распопов, И. Н. Мешкова

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МОНОМЕРА НА АКТИВНОСТЬ
НАНЕСЕННОГО ТИТАНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОЛЕФИНОВ**

Исследованы кинетические закономерности сополимеризации и последовательной гомополимеризации этилена и пропилена с нанесенным титан-магниевым катализатором в газовой фазе и в присутствии растворителя. Расчет удельной скорости полимеризации и констант реакционной способности мономеров проводился с использованием найденных значений констант растворимости этилена и пропилена в полимерной матрице. Показано, что рост скорости сополимеризации при обогащении мономерной смеси пропиленом и эффект активации полимеризации этилена после полимеризации пропилена не связан с модифицированием активных центров. Высказано предположение, что увеличение содержания аморфной фазы в насcentном полимерном продукте облегчает доступ мономера через полимерную пленку к активным центрам на поверхности катализатора и приводит к возрастанию удельной активности катализитической системы.

Для сополимеризации этилена и α -олефинов под влиянием гетерогенных [1–3] и гомогенных [4, 5] комплексных катализаторов известен эффект повышения скорости полимеризации в присутствии сомономеров (пропилен [1, 2, 4], бутен [2], гексен-1 [1, 4, 5] и 4-метилпентен-1 [3]). Среди возможных причин активации процесса сополимеризации этилена и α -олефинов в литературе называются изменение величины k_p в результате модификации активного центра C_p , [4], увеличение числа активных центров $[C_p]$ [3], а также изменение концентрации мономеров вблизи центров роста полимерной цепи [3]. Выводы, сделанные Тейтом в работе [3], основывались на определении $[C_p]$ в гомо- и сополимеризации этилена с 4-метилпентеном-1 на катализаторах $-\delta TiCl_3 \cdot 0,3 AlCl_3 - Al\text{-}iso\text{-}Bu_3$ и нанесенных катализаторах $MgCl_2/\text{этилбензоат}/TiCl_4 - Al\text{-}iso\text{-}Bu_3$. Проведенное Кашива [4] сравнение величин k_p этилена в гомо- и сополимеризации этилена с пропиленом в присутствии гомогенного циркониевого катализатора осуществлялось с использованием молекулярно-массовых характеристик полимерных продуктов.

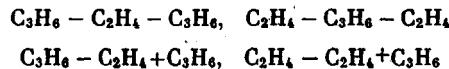
В настоящей работе с целью выяснения влияния природы мономеров на активность комплексных катализаторов полимеризации и сополимеризации α -олефинов исследовались кинетические закономерности сополимеризации и последовательной гомополимеризации этилена и пропилена с нанесенным титан-магниевым катализатором (ТМК). При этом была предпринята попытка объяснить эффект повышения скорости полимеризации этилена в присутствии сомономеров, исходя из данных по относительной реакционной способности мономеров, удельной активности ТМК при последовательной полимеризации. Чтобы понять роль диффузионных ограничений в исследованных процессах, проводилось сравнение удельной активности катализатора в полимеризации этилена и пропилена в газовой фазе, в инертном растворителе, а в случае пропилена также и в среде жидкого мономера.

Процесс гомо- и сополимеризации этилена и пропилена осуществляли на катализаторе $MgCl_2/D_1/TiCl_4-AlEt_3$ (D_1 – смесь дигидрофталата с этилбензоатом) в при-

существии стереорегулирующей добавки – фенилтриэтоксисилана (ФТЭС). Катализатор был предоставлен Институтом катализа СО АН СССР. Содержание титана в катализаторе составляло 2,3 вес. %. Использовали этилен и пропилен «полимеризационной степени чистоты». Содержание примесей в этилене составляло: метан – 30, CO₂ и ацетилен – 10, O₂ – <2 и H₂O – 1 мол. долей; в пропилене: этан+ этилен – 0,075 об. %; CO₂, CO, дивинил, метилацетилен отсутствовали; O₂ – <2, H₂O – 2 м.д.

Процесс жидкоконтактной полимеризации проводили в сухом спектрально-чистом *n*-гептане [6]. Условия полимеризации и сополимеризации этилена и пропиленов: 70°, мольное отношение AlEt₃ : Ti = 320, AlEt₃ : ФТЭС = 20. Кинетику полимеризации этилена и пропиленов изучали при давлении ниже атмосферного на стеклянной вакуумной установке в реакторе объемом 400 мл; при давлении выше 1 атм – на металлической установке высокого давления. Методики эксперимента описаны в работах [7, 8].

Для исследования сополимеризации этилена и пропиленов использовали кинетический метод [9]. В случае многостадийного процесса последовательной полимеризации и сополимеризации



формирование каталитического комплекса и первую стадию полимеризации осуществляли в среде *n*-гептана (или в жидким пропилене). Затем растворитель удаляли из реактора, систему вакуумировали и вводили второй мономер (или смесь мономеров). Последующие стадии гомо- или сополимеризации проводили как газофазный процесс.

Для удаления остатков катализатора полученные полимерные продукты отмывали этиловым спиртом и сушили под вакуумом при 70–80°. Состав этилен-пропиленовых сополимеров помимо кинетического метода [9] устанавливали с помощью спектров ЯМР ¹³C по методу [10]. Спектры снимали на приборе «Bruker» (модель HM-400) при рабочей частоте 100,6 МГц и температуре 100°. Для снятия спектров готовили 3–5%-ные растворы этилен-пропиленовых сополимеров в о-дихлорбензоле. При измерениях для внутренней стабилизации магнитного поля в раствор сополимера в стеклянном капилляре вводили гексадайтеродиметилсульфоксид. Степень кристалличности образцов насыщенного сверхвысокомолекулярного ПЭ, изотактического ПП и этилен-пропиленовых сополимеров определяли рентгенографическим методом.

Согласно полученным кинетическим данным, процесс гомо- и сополимеризации этилена и пропиленов в присутствии ТМК носит ярко выраженный нестационарный характер (рис. 1). В ходе сополимеризации при подаче в реактор смеси мономеров известного состава в реакционной зоне устанавливаются постоянные концентрации каждого из мономеров (рис. 2), т. е. с определенного момента сополимеризации имеет место равенство между скоростью расходования смеси мономеров dm/dt и скоростью вхождения мономеров в сополимер $w = w_{C_2H_4} + w_{C_3H_6}$. Создавая в реакционной зоне перед началом сополимеризации соотношения концентраций мономеров, при котором $dm/dt = w$ (рис. 2, кривая 4'), с ТМК можно получать сополимерные продукты постоянного состава, равного составу подпитывающей смеси

$$f = \frac{\omega_{C_3H_6}}{\omega_{C_2H_4}} = \frac{dm/dt \cdot N_{C_3H_6}}{dm/dt \cdot N_{C_2H_4}} = \frac{N_{C_3H_6}}{N_{C_2H_4}}$$

Это означает [9], что относительная реакционная способность сомономеров в присутствии ТМК не меняется во времени, процесс сополимеризации протекает с участием одних и тех же активных центров.

С исследованным ТМК, как и с другими гетерогенными и гомогенными катализаторами [1–5], наблюдается экстремальная зависимость активности каталитической системы от соотношения концентраций α -олефина и этилена в реакционной зоне F (рис. 1). В суспензионном процессе при 70° максимальная скорость сополимеризации в 3 раза превышает скорость полимеризации этилена и достигается при $F = 1,4$. В газофазной сополимеризации w_{\max} соответствует содержанию пропиленов в реакторе 30 об. %.

Как уже отмечалось выше, для понимания природы эффекта активации полимеризации этилена в присутствии α -олефина целесообразно исследовать наряду с сополимеризацией C₂H₄ и C₃H₆ последовательную многостадийную гомополимеризацию этих мономеров. Исходя из представлений, что доступ мономера к активным центрам осуществляется через пленку полимера, образующегося на поверхности катализатора в процессе полимеризации [11, 12], определение величины удельной скорости гомополимеризации этилена и пропиленов ($k_{\text{eff}} = v/c_m \cdot Q_m$, где v – скорость

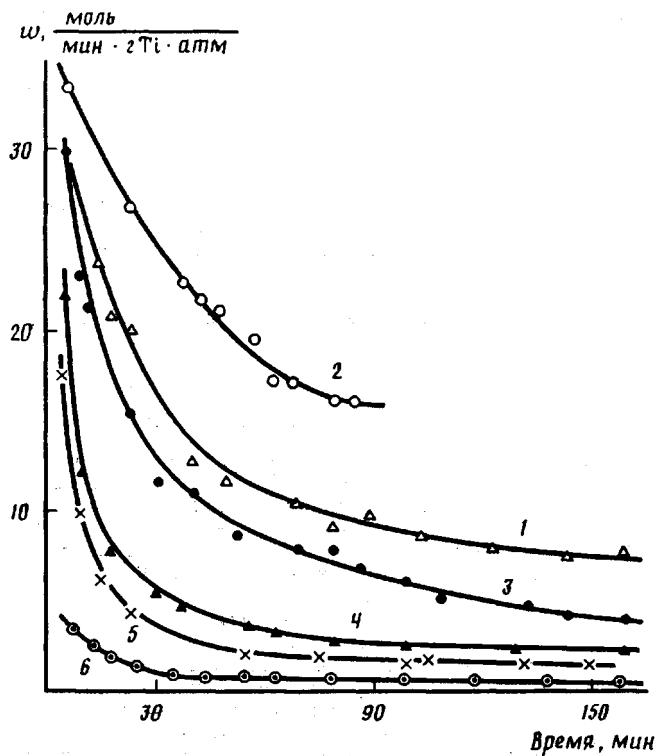


Рис. 1. Кинетические кривые гомо- и сополимеризации в среде *n*-гептана. Гомополимеризация этилена (1), пропилена (2) и их сополимеризация (2–5). Состав подпитывающей смеси мономеров $N_{C_3H_6}/N_{C_2H_4}=0,18$ (2), 1 (3), 2,7 (4) и 5,45 (5)

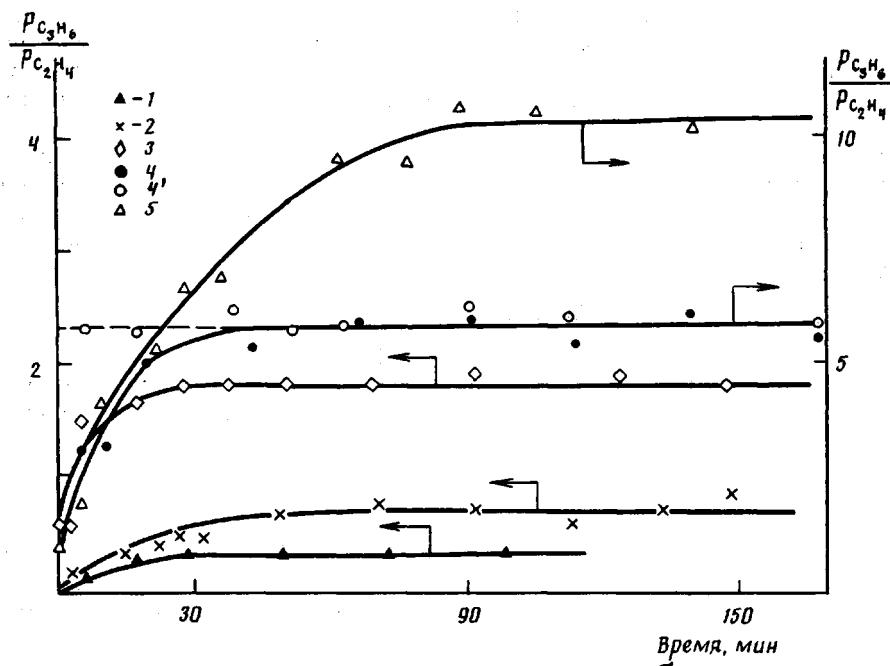


Рис. 2. Изменение соотношения давлений мономеров в реакционной зоне при сополимеризации этилена и пропилена в *n*-гептане. Состав подпитывающей смеси $N_{C_3H_6}/N_{C_2H_4}=0,18$ (1); 0,26 (2); 1,0 (3); 2,7 (4, 4') и 5,45 (5). 4' – перед началом сополимеризации $P_{C_3H_6}/P_{C_2H_4}=5,75$

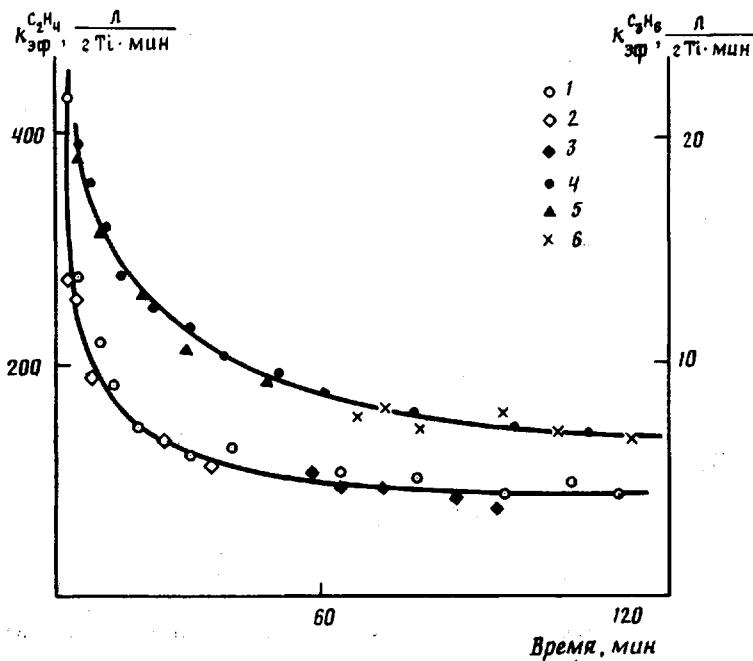


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации этилена и пропилена в присутствии ТМК: 1 – полимеризация этилена в *н*-гептане, $K_r^{C_2H_4} = 0,0796$ моль/л·атм; 2, 3 – двустадийная полимеризация этилена: в *н*-гептане, $K_r^{C_2H_4} = 0,0796$ моль/л·атм (2); без растворителя, $K_{r(П)}^{C_2H_4} = 0,059$ моль/л·атм (3); 4 – полимеризация пропилена в жидком C_3H_6 , $[C_3H_6] = 10,5$ моль/л; 5, 6 – двустадийная полимеризация пропилена: в *н*-гептане, $K_r^{C_3H_6} = 0,325$ моль/л·атм (5); без растворителя, $K_{r(П)}^{C_3H_6} = 0,13$ моль/л·атм (6)

полимеризации, моль/мин; Q_{Mt} – весовое (г) содержание переходного металла; c_m – концентрация мономера, моль/л) проводилось с учетом найденных значений констант растворимости K_r мономеров в аморфной части образцов насыщенно гомогенного ПП и сверхвысокомолекулярного ПЭ (сухих и в присутствии *н*-гептана). Степень кристалличности α полимеров, использованных для нахождения констант растворимости этилена и пропилена, а также полученные в работе уравнения, описывающие зависимости $K_r^{C_2H_4}$ и $K_r^{C_3H_6}$ от температуры, представлены в таблице.

Было показано, что величина удельной скорости полимеризации, рассчитанная с использованием констант растворимости C_2H_4 и C_3H_6 в поли-

Зависимость растворимости C_2H_4 и C_3H_6 в изотактическом полипропилене и сверхвысокомолекулярном ПЭ от температуры *

Полимер	α	Мономер	$K_r = A \cdot e^{Q/RT}$
ПП	0,38	C_2H_4	$1,42 \cdot 10^{-3} e^{1750/RT}$
		C_3H_6	$3,31 \cdot 10^{-3} e^{2500/RT}$
ПЭ	0,69	C_2H_4	$6,2 \cdot 10^{-3} e^{730/RT}$
		C_3H_6	$7,96 \cdot 10^{-3} e^{1335/RT}$

* Значения констант растворимости этилена и пропилена в ПП и ПЭ в присутствии растворителя (*н*-гептана) выше, чем K_r в «сухих» насыщенных полимерах и приближаются по величине к $K_r^{C_2H_4}$ и $K_r^{C_3H_6}$ в *н*-гептане, известным из литературы [7, 13].

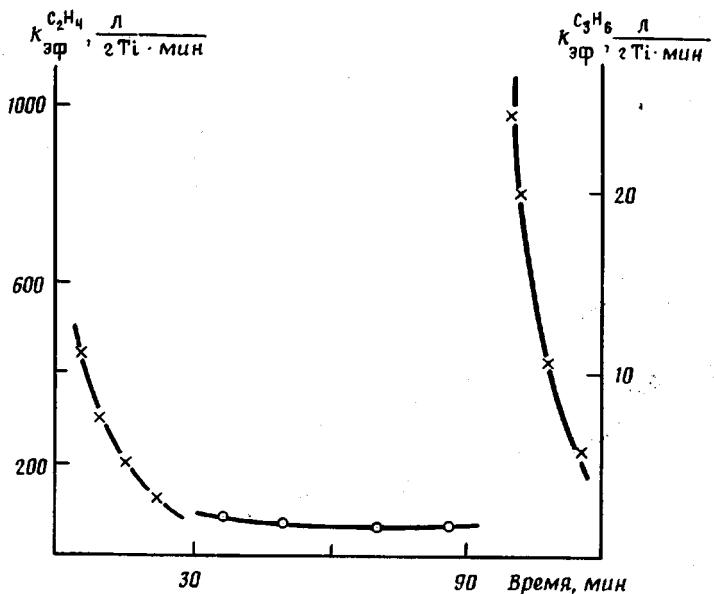


Рис. 4. Кинетические кривые последовательной полимеризации этилен – пропилен – этилен

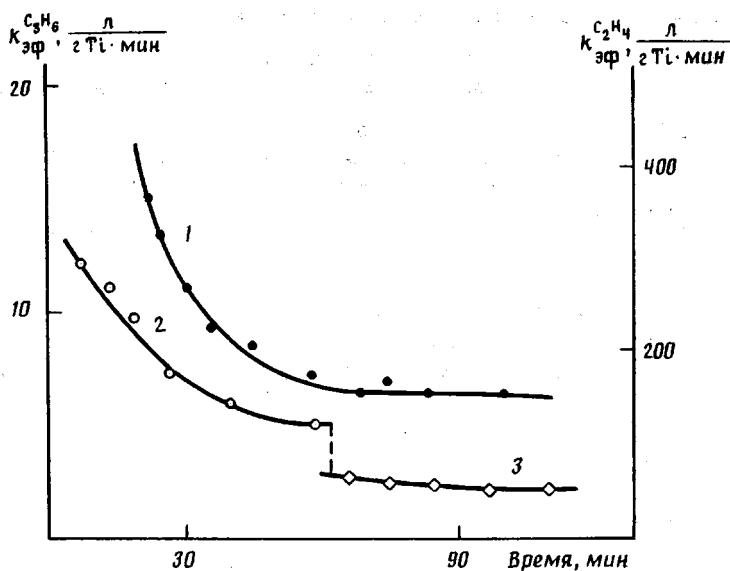


Рис. 5. Кинетические кривые последовательной полимеризации этилен – пропилен: 1 – полимеризация пропилена; 2, 3 – последовательная полимеризация этилен – пропилен

мере и в полимере с растворителем для газофазного и супензионного процесса, одинаковы (рис. 3), т. е. активность ТМК не зависит от способа проведения полимеризации.

Изучение последовательной полимеризации этилена и пропилена в присутствии ТМК в условиях как супензионного, так и газофазного процессов, выявило следующие факты: 1) активация полимеризации этилена имеет место не только в присутствии сомономера – пропилена, но также и после предварительной полимеризации пропилена, полного удаления непрореагировавшего C_3H_6 из реакционной зоны и замены его на этилен (рис. 4); 2) в двустадийном процессе C_2H_4 – C_3H_6 наблюдается снижение удельной скорости полимеризации пропилена по сравнению с одностадий-

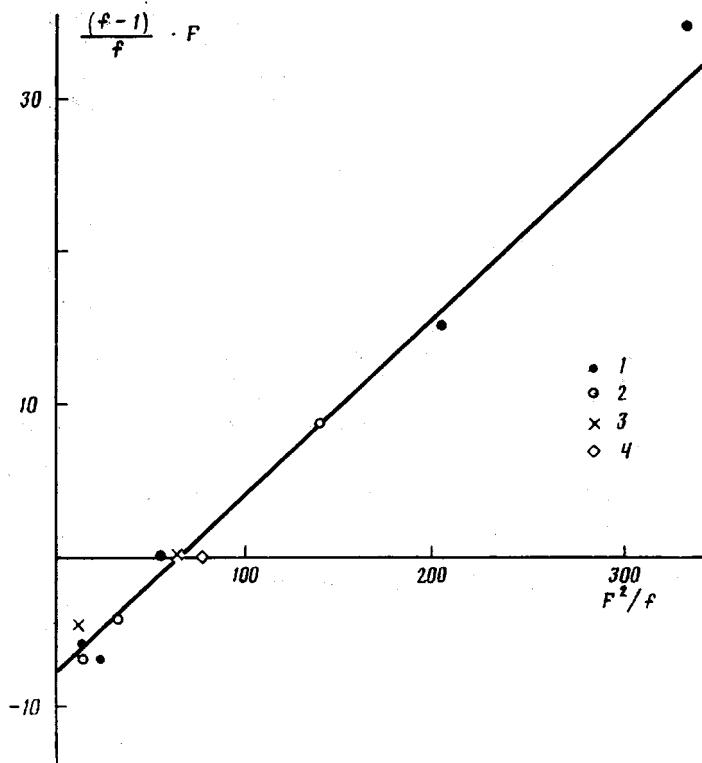


Рис. 6. Зависимость состава сополимера f от мольного отношения сомономеров в реакционной зоне F в координатах Файнемана – Росса [14]. Сополимеризация: сусpenзионная (1), газофазная после гомополимеризации C_3H_6 в n -гептане (2) и в жидком пропилене (3); газофазная после гомополимеризации C_2H_4 в n -гептане (4)

ной полимеризацией C_3H_6 (рис. 5); 3) на величину удельной скорости вхождения этилена и пропилена в полимерную цепь в процессе сополимеризации предварительная гомополимеризация пропилена не влияет.

На основании этих фактов можно было бы предположить, что активация полимеризации этилена в присутствии пропилена или после взаимодействия пропилена с катализатором связана с включением в процесс новых центров роста C_p или с изменением природы C_p вследствие модификации их пропиленом. Однако последнее предположение не согласуется с данными, полученными при изучении относительной реакционной способности этилена и пропилена в присутствии ТМК.

При определении состава сополимеров было установлено, что независимо от того, предшествует ли сополимеризации гомополимеризация мономеров или нет, на ТМК образуются полимерные продукты одинакового состава (рис. 6). Величины r_1 и r_2 для супензионного процесса сополимеризации и процесса в газовой фазе после стадии гомополимеризации пропилена (или этилена) имеют близкие значения и равны $r_1=7,3\pm 0,2$; $r_2=0,141\pm 0,01$. Это означает, что природа этиленовых центров роста под действием пропилена и пропиленовых C_p в присутствии этилена не меняется.

Из приведенных результатов следует, что наблюдаемый рост скорости сополимеризации этилена и пропилена при обогащении мономерной смеси пропиленом, эффект активации полимеризации этилена, снижение скорости полимеризации пропилена в двухстадийном процессе полимеризации $C_3H_6-C_2H_4$ и $C_2H_4-C_3H_6$ является следствием изменения числа активных центров. При переходе от ПЭ к изотактическому ПП и практически полностью аморфным этилен-пропиленовым сополимерам из-за повыше-

ния содержания аморфной фазы в насыщенному полимерном продукте поверхность катализатора, доступная для мономера, увеличивается. Благодаря этому число активных центров, принимающих участие в сополимеризации, выше, чем в гомополимеризации этилена и пропилена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Финогенова Л. Т., Захаров В. А., Букатов Г. Д., Плаксунов Т. К., Буният-Заде А. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 404.
2. Иванчев С. С., Крыжановский А. В., Гапон И. И., Пономарева Е. Л. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 66.
3. Tait P. J. T. // Transition Metals and Organometallics as Catalyst for Olefin Polymerization/Ed. by Kaminsky W., Sinn H. Berlin; Heidelberg, 1988. Р. 309.
4. Tsutsui T., Kashiwa N. // Polymer Commun. 1988. V. 29. № 3. Р. 180.
5. Kaminsky W., Schlobolm M. // Polymer Commun. 1986. V. 4. № 2. Р. 103.
6. Органические растворители/Под ред. Вайсбергера. А. М., 1958. С. 279.
7. Мешкова И. Н., Бакова Г. М., Цветкова В. И., Чирков Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1961. Т. 3. № 12. С. 1816.
8. Васильченко С. В., Лисицын Д. М., Позняк Т. И., Звягин О. М., Коновалов В. П., Уваров Б. А., Дьячковский Ф. С. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. 6. Черноголовка, 1977. С. 132.
9. Фирсов А. П., Мешкова И. Н., Кострова Н. Д., Чирков Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1966. Т. 8. № 11. С. 1860.
10. Soga K., Shiono T., Doi Y. // Polymer Bull. 1983. V. 10. № 1. Р. 168.
11. Захаров В. А., Ечевская Л. Г., Букатов Г. Д. // Polymery. 1989. № 9/7. С. 277.
12. Guttman J. Y., Guillet J. E. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 2. Р. 470.
13. Новокшонова Л. А., Цветкова В. И., Чирков Н. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. № 7. С. 1176.
14. Fineman R., Ross S. D. // J. Polymer Sci. 1950. № 5. Р. 269.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семёнова АН СССР

Поступила в редакцию
03.07.90

N. M. Gul'tseva, T. M. Ushakova, A. M. Aladyshev,
L. N. Raspov, I. N. Meshkova

INFLUENCE OF THE MONOMER NATURE ON ACTIVITY OF SUPPORTED TITANIUM CATALYST OF POLYMERIZATION OF α -OLEFINES

S u m m a r y

Kinetic regularities of copolymerization and successive homopolymerization of ethylene and propylene with supported titanium-magnesium catalyst in the gaseous phase in the presence of solvent have been studied. The specific rate of polymerization and reactivity constants of monomers were calculated using the found values of constants of solubility of ethylene and propylene in the polymer matrix. An increase of the rate of copolymerization when enriching of the monomer mixture with propylene and the activation of the polymerization of ethylene after polymerization of propylene were shown not to be related with modification of active centres. An increase of content of the amorphous phase in the nascent polymer product was assumed to facilitate the access of a monomer throughout the polymer film to active centres on the catalyst surface and to result in increase of the specific activity of the catalytic system.