

УДК 541(64+127):547.256

© 1991 г. А. А. Баулин, В. М. Копылов

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИИ РОСТА
И ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ НА АЛЮМИНИЙАЛКИЛ
ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ЭТИЛЕНА НА ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ
ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА

Радиохимическим методом впервые определены концентрации активных центров роста и константы скоростей элементарных актов роста макроцепи ПЭ и ограничения ее роста алюминийорганическим соединением при полимеризации этилена в режиме раствора синтезируемого ПЭ в углеводородном растворителе при 433 К на титан-магниевые катализитических системах (на основе массивного катализатора и на системе с растворимыми компонентами), а также на традиционной циглеровской системе на основе трихлорида титана. Показано, что титан-магниевые катализитические системы характеризуются в несколько раз более высоким содержанием активных центров в своем составе, а процесс высокотемпературной полимеризации этилена под их действием – большими значениями указанных констант по сравнению с классической циглеровской системой.

Процесс полимеризации этилена в режиме раствора образующегося ПЭ в углеводородном растворителе при высоких температурах, например 413–473 К, имеет несомненные преимущества по сравнению с традиционным промышленным способом получения ПЭНД в режиме суспензии при 323–363 К. Эти преимущества обусловлены возможностью удаления основной части растворителя (например, бензина, температура кипения которого значительно ниже температуры плавления ПЭНД) простым испарением при снижении давления, т. е. исключением из технологической схемы процесса дорогостоящих центрифуг и сушилок, и подачей выделенного расплава полимера сразу на стадию первичной грануляции, а также возможностью производительного использования в технологических целях высокопотенциального тепла полимеризации [1].

Для реализации такой простой схемы производства ПЭНД необходимы эффективные при столь высоких температурах полимеризации катализаторы, позволяющие исключить из технологии стадию отмывки полимера от их остатков. Ранее [1] было показано, что разработанные нами титан-магниевые катализаторы (ТМК) циглеровского типа – как массивный (обозначим его условно ТМК-I) [2], так и с растворимыми в углеводородах компонентами (ТМК-II) [3] – в области температур полимеризации 433–473 К на 1–2 порядка активнее традиционных циглеровских катализаторов на основе тетра- и трихлорида титана по выходу ПЭ с 1 г Ti.

Цель настоящей работы – экспериментальное определение в процессе полимеризации этилена при 433 К концентраций активных центров (АЦ) роста в составе данных ТМК и констант скоростей роста макроцепи синтезируемого под их действием ПЭ, т. е. кинетических характеристик, определяющих реальный выход полимера с единицы массы катализатора, а также констант ограничения роста полимерной цепи применяемыми алюминий-органическими сокатализаторами, в сопоставлении с аналогичными данными для классического титансодержащего металлокомплексного катализатора. Получение таких кинетических данных важно в теоретическом и практическом аспектах как для разработки методов приготовления новых

эффективных катализаторов, так и для управления самим высокотемпературным полимеризационным процессом.

Массивный катализатор ТМК-I, содержащий 13,05 мас.% Ti, получали восстановлением тетрахлорида титана эфирным раствором этилмагнийбромида с последующей вакуумтермической обработкой. Более подробно методика синтеза этого катализатора, имеющего приблизительный химический состав $TiCl_3 \cdot 1,9MgX_2 \cdot R$ (где $X = Cl, Br; R$ – низкомолекулярный полиолефин, его масса составляет около 10% от массы всего катализатора), описана в работах [2, 4]. Катализатор ТМК-II представляет собой систему $TiCl_4 \cdot Mg(C_6H_5)_2 \cdot 0,15MgCl_2$, магнийсодержащую компоненту которой синтезировали путем взаимодействия Mg – порошка с хлорбензолом и использовали в виде полученного хлорбензольного раствора [1, 3]. Оба катализатора активировали алюминийорганическими соединениями (АОС) на стадии полимеризации; все компоненты каталитических систем (КС) вводили в реактор запаянными в стеклянные ампулы, которые перед началом опыта разбивали в нем специальными устройствами в последовательности: АОС, затем ТМК (для катализатора ТМК-II: АОС, $Mg(C_6H_5)_2 \cdot 0,15MgCl_2, TiCl_4$). Такой порядок загрузки компонентов КС, их оптимальные концентрации и мольные соотношения, а также тип используемых наиболее эффективных алюминийорганических сокатализаторов (для ТМК-I – $Al(C_2H_5)_3$, для ТМК-II – $Al(C_2H_5)_2Cl$) выбрали на основании ранее проведенных экспериментов [1–4].

Полимеризацию этилена проводили в среде *n*-гептана, используемого в качестве растворителя, на металлической кинетической установке с реактором емкостью 0,3 л и экранированным электроприводом мешалки [1]. Применяемые методики очистки *n*-гептана и этилена описаны в работе [5].

Концентрации АЦ определяли методом обрыва полимеризации метанолом, меченым тритием по гидроксильному водороду, с учетом числа «неактивных» металлополимерных связей (МПС) и с введением поправки на величину изотопного кинетического эффекта K_{ii} – методом, теоретические основы которого описаны в работах [6, 7]. Значение K_{ii} , определенное при использовании стоппера различной радиоактивности, составляло 1,3 т. е. было практически равным найденным ранее его значениям при обрывке катализитической сусzeptционной (при 343 K) полимеризации этилена меченным этианолом [8] и метанолом [9]. Методики подготовки образцов ПЭ к измерениям их радиоактивности, измерений радиоактивности стоппера CH_3OT и образцов ПЭ (на автоматическом жидкостном сцинтилляционном спектрометре SL-30) и расчета количества металлополимерных связей N_{mpc} описаны в работах [8, 9].

Средневязкостную молекулярную массу \bar{M}_n рассчитывали на основании измерений его характеристической вязкости (при 408 K в декалине) по формуле Генри [10].

На рис. 1 представлены кинетические кривые высокотемпературной (при 433 K) полимеризации этилена на изучаемых титан-магниевых КС и взятой для сопоставления традиционной циглеровской системе $TiCl_3 \cdot 0,33AlCl_3 \cdot Al(C_2H_5)_3$, титановая компонента которой, содержащая 22,7 мас.% Ti, получена алюминийтермическим восстановлением тетрахлорида титана и последующим размолом твердого продукта в шаровой мельнице. Данные кинетические кривые выражают зависимость эффективной константы скорости брутто-реакции полимеризации k_{ϕ} , равной произведению концентрации АЦ роста c_p^* на константу скорости роста макроцепи k_p , от времени полимеризации τ . Величины k_{ϕ} рассчитывали, как и в работе [9], по известному уравнению

$$k_{\phi} = \frac{Q}{\tau c_m} = \frac{w_n}{c_m} = k_p c_p^*,$$

где Q – выход полимера; w_n – скорость полимеризации в данный момент времени; c_m – концентрация мономера в реакционной зоне (этилена, растворенного в *n*-гептане), в наших экспериментальных условиях (при общем давлении $p_{общ}$ в газовой фазе реактора 2,06 МПа), равная 0,396 моль/л.

Как видно из рис. 1, форма кинетических кривых полимеризации этилена существенно меняется при переходе от традиционной циглеровской системы к магнийсодержащим КС, для которых ординаты кривых значительно выше, а в случае системы на основе катализатора ТМК-I наблюдается и участок (продолжительностью около 10 мин) возрастания скорости процесса. В работе [11] на примере катализатора, полученного нанесением $TiCl_4$ на носитель – безводный хлорид магния ($MgCl_2$ входит и в состав рассматриваемого здесь массивного катализатора ТМК-I) последняя закономерность связывается с относительно медленным инициированием вы-

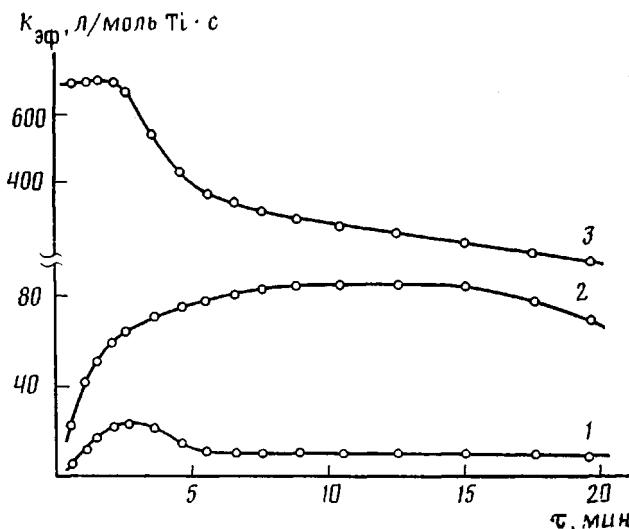


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации этилена на катализитических системах: $TiCl_3 \cdot 0,33AlCl_3 - Al(C_2H_5)_3$ (1); $TiCl_3 \cdot 1,9MgX_2 \cdot R - Al(C_2H_5)_3$ (2) и $TiCl_4 \cdot Mg(C_6H_5)_2 \cdot 0,15MgCl_2$ ($Mg/Ti = 11 : 1$ моль/моль) – $Al(C_2H_5)_2Cl$ (3) при 433 К. Здесь и на рис. 2 условия полимеризации указаны в таблице

сокотемпературной полимеризации этилена в присутствии катализаторов такого типа. В этой связи очевидны преимущества катализитической системы на основе катализатора ТМК-II, обеспечивающей максимальную скорость полимеризационного процесса уже в самом его начале (ранее нами уже отмечалось, что наиболее эффективными в высокотемпературном процессе являются катализаторы, на которых значительная часть синтезируемого полимера образуется за небольшое время контакта, что позволяет уменьшить объем полимеризационной аппаратуры и создать так называемый компакт-процесс [1]). Именно поэтому кинетические закономерности полимеризации этилена на всех исследуемых КС в настоящей работе изучали лишь в интервале времени 0–20 мин.

На рис. 2 приведены зависимости суммарного количества металло полимерных связей – «активных», т. е. связей $Ti-C$, и «неактивных», т. е. связей $Al-C$, образующихся за счет переноса цепи на АОС, от концентрации ПЭ в реакционной зоне G для всех сравниваемых КС. Зависимость $N_{\text{МПС}} = f(G)$, как видно из рис. 2, является прямолинейной для всех катализаторов во всем интервале концентраций полимера, что указывает на отсутствие влияния топохимических факторов на скорость переноса цепи на АОС [7, 8]. При исследовании данной зависимости в режиме супензионной (например, при температуре 343 К) полимеризации этилена нами констатировалась ее прямолинейность до концентраций ПЭ порядка 150 г/л [12]; в рассматриваемом случае синтеза ПЭ в режиме его раствора в углеводородном растворителе это принципиально подчеркнуть, так как хотя значения G и не превышали 30 г/л (рис. 2), но значения физической вязкости реакционной среды при этом, разумеется, значительно выше, чем в супензионном процессе.

Отмеченная прямолинейность зависимости $N_{\text{МПС}} = f(G)$ позволила определять концентрацию АЦ роста в составе всех КС экстраполяцией прямых рис. 2 к «нулевой» концентрации полимера, когда перенос цепи на АОС еще не имеет места [7, 8]. Экстраполяцию проводили с помощью метода наименьших квадратов.

Полученные таким образом значения c_p^* для всех изучаемых КС являются максимальными, поскольку обрыв полимеризации этилена меченным метанолом производили в интервале времени, соответствующем их максимальной стационарной активности (рис. 1) – в интервале от 2 до 3,5 мин для системы $TiCl_3 \cdot 0,33AlCl_3 - Al(C_2H_5)_3$, 9–15 мин для системы ТМК-I – $Al(C_2H_5)_3$ и 0,5–2 мин для системы ТМК-II – $Al(C_2H_5)_2Cl$. Эксперимен-

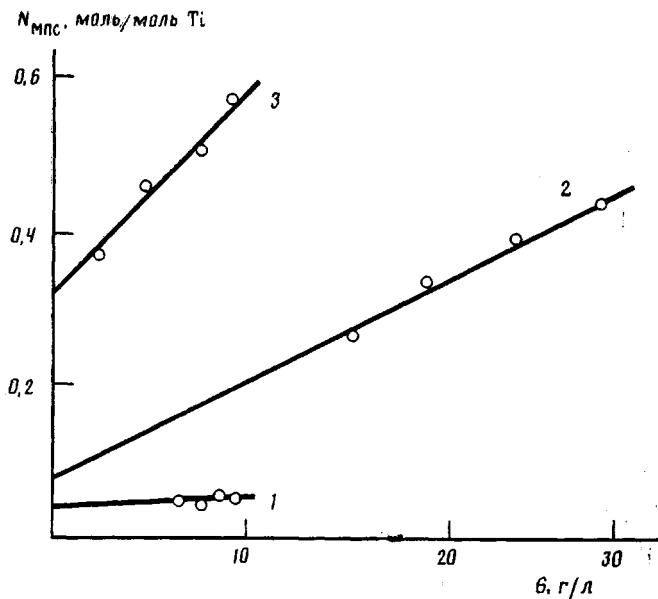


Рис. 2. Зависимость числа металлокомплимерных связей от концентрации ПЭ в реакционной зоне. Обозначения прямых как на рис. 1

тально это осуществляли раздавливанием в полимеризационной зоне реактора стеклянной ампулы с меченым стоппером в любой нужный момент времени. Правомерность определения действующих максимальных концентраций АЦ в указанных интервалах времени, соответствующих не только начальным участкам кинетических кривых, экстраполяцией зависимости $N_{\text{МПС}} = f(G)$ к нулевой концентрации ПЭ нам представляется очевидной, так как прирост числа МПС при $c_p^* = \text{const}$ (скорость полимеризации постоянна) обеспечивается только передачей цепи на сокатализатор.

Применяемый радиохимический метод определения числа МПС позволяет найти и значения констант ограничения роста макроцепи синтезируемого на изучаемых катализаторах ПЭ алюминийорганическим соединением k_0^{A1} . Их определяли по известным уравнениям, приведенным в работе [8], исходя из экспериментальных данных рис. 1 и 2; при этом приращение числа МПС относили ко времени полимеризации, соответствующему стационарной максимальной скорости процесса.

В таблице представлены значения материальных выходов и \bar{M}_n ПЭ, синтезируемого в режиме его раствора в *n*-гептане при 433 К, и определенные, как описано выше, кинетические характеристики элементарных актов полимеризации этилена на изучаемых КС.

Видно, что более высокая полимеризационная активность в пересчете на 1 г Ti систем на основе обоих ТМК по сравнению с традиционной КС на основе трихлорида титана (в ~6 раз в случае ТМК-I и 23 раза в случае ТМК-II) объясняется как большей концентрацией АЦ в составе ТМК, так и их более высокой реакционной способностью в акте роста макроцепи ПЭ.

Более высокая концентрация АЦ в составе массивного ТМК (ТМК-I), чем в составе катализатора $TiCl_3 \cdot 0,33AlCl_3$, имеющего, кстати, большую удельную поверхность, согласуется с ранее полученными нами данными рентгеноструктурного анализа о большей разупорядоченности кристаллической структуры этого ТМК по сравнению с трихлоридом титана, в том числе содержащим $\frac{1}{3}$ моля $AlCl_3$ на 1 моль $TiCl_3$ [4], и имеющимися в литературе данными, связывающими дефекты на поверхности массивных титановых катализаторов, число которых возрастает при «аморфизациии» структуры катализаторов, с потенциально активными центрами полимеризации [13, 14]. Наибольшая концентрация АЦ (33% от всего используемого

Эффективность в полимеризации этилена различных катализитических систем при 433 К
 (Растворитель *n*-гептан (0,15 л), $p_{общ}=2,06$ МПа, $c_m=0,396$ моль/л, $c_{Ti}=(1-22)\cdot10^{-5}$ моль/л, $c_{AOC}=2,5\cdot10^{-3}$ моль/л=const)

Катализитическая система	Содержание Ti в массивном катализаторе, мас.%	$S_{уд}^*$ массивного катализатора, м ² /г	Выход ПЭ за 20 мин		c_p^* моль/моль Ti	k_p , л/моль·с	k_0^{Al}		$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
			кг/г катализатора	кг/г Ti			л/моль·с	$\frac{\text{л}^{0,5}}{\text{моль}^{0,5} \cdot \text{с}}$	
TiCl ₃ ·0,33AlCl ₃ – Al(C ₂ H ₅) ₃	22,7 **	44,0	0,91	4,0	0,040±0,002	577±26	0,48±0,06	–	452
TiCl ₃ ·1,9MgX ₂ ·R – Al(C ₂ H ₅) ₃	13,05	30,7	2,94	22,5	0,085±0,003	1001±47	1,83±0,16	–	271
TiCl ₄ – Mg(C ₆ H ₅) ₂ ·0,45MgCl ₂ *** – Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	–	–	–	93,5	0,33±0,02	2099±100	–	0,375±0,048	246

* Удельная поверхность массивных катализаторов, определенная методом БЭТ, как и в работе [5].

** По стехиометрии содержание Ti в этом катализаторе должно составлять не 22,7, а 24,1 мас.%, что свидетельствует о возможном содержании в его составе некоторого количества непрореагировавшего Al.

*** Mg : Ti = 11 : 1 моль/моль.

Примечание. c_{Ti} и c_{AOC} — концентрации в полимеризационной зоне соответственно титана компоненты переходного металла (катализатора) и АОС — сокатализатора катализитических систем

зумого титана) характерна для ТМК-II, что, вероятно, связано с образованием в процессе взаимодействия его компонентов (при значительном избытке магнийсодержащего соединения к $TiCl_4$) высокодисперсного $MgCl_2$ (носителя образующегося $TiCl_3$) и используемыми низкими концентрациями $TiCl_4$ [9, 15].

Выявленное при исследуемой высокотемпературной полимеризации этилена повышение в несколько раз констант скорости роста макроцепи и ограничения ее АОС на ТМК по сравнению с традиционным титановым катализатором (таблица) коррелирует с аналогичными результатами, впервые полученными [8] при изучении супензионной полимеризации этилена (при 343 К) и объясняемыми вхождением соединения магния в состав комплексов полимеризации в виде активного лиганда, влияющего на реакционную способность [8, 9, 12, 15, 16], а также соответствующими данными по значениям k_p , полученными затем при изучении каталитической полимеризации олефинов другими авторами [17, 18]. Большее возрастание k_o^{Al} по сравнению с k_p при переходе от традиционного катализатора к ТМК находит отражение в меньших значениях \bar{M}_n ПЭ, синтезируемого на ТМК (таблица). Размерность k_o^{Al} [$л^{0,5}/моль^{0,5} \cdot с$] для полимеризации на КС, включающей $Al(C_2H_5)_2Cl$, связана с нахождением этого АОС в углеводородных растворах в виде молекулярных димеров [19], а [$л/моль \cdot с$] — в случае КС на основе $Al(C_2H_5)_3$, также димеризованного при температурах супензионной полимеризации этилена [19, 20], — с тем, что триэтилалюминий при температурах выше 423 К существует в основном в мономерной форме [21].

Впервые полученные в настоящей работе кинетические характеристики реакции роста и передачи цепи на алюминийалкил при высокотемпературной полимеризации этилена на эффективных ТМК циглеровского типа необходимы для разработки математической модели высокопроизводительного процесса производства ПЭНД в режиме его раствора в углеводородном растворителе.

Авторы выражают благодарность В. Н. Соколову за помощь в проведении радиометрических измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баулин А. А., Копылов В. М. // Пласт. массы. 1982. № 4. С. 18.
2. Баулин А. А., Бабаина Е. В., Иванчев С. С., Родионов А. Г., Копылов В. М., Гольденберг А. Л., Сидорова И. П. А. с. 762963 СССР // Б. И. 1980. № 34. С. 44.
3. Баулин А. А., Копылов В. М., Будanova М. А., Иванчев С. С., Яновский Э. А., Констюев В. В., Андрианова О. Н., Зильберман С. В. А. с. 883061 СССР // Б. И. 1981. № 43. С. 105.
4. Баулин А. А., Бабаина Е. В., Родионов А. Г., Копылов В. М., Иванчев С. С. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 2. С. 379.
5. Баулин А. А., Семенова А. С., Стефанович Л. Г., Чирков Н. М., Страфеев А. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 12. С. 2688.
6. Schnecko H., Yung K. A., Grosse L. // Makromolek. Chem. 1971. В. 148. С. 67.
7. Yung K. A., Schnecko H. // Makromolek. Chem. 1972. В. 154. С. 227.
8. Баулин А. А., Соколов В. Н., Семенова А. С., Чирков Н. М., Шалаева Л. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 46.
9. Баулин А. А., Будanova М. А., Иванчев С. С., Соколов В. Н., Ерофеев Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1654.
10. Henry P. M. // J. Polymer Sci. 1959. V. 36. № 130. P. 3.
11. Kissin Yu. V., Beach D. L. // J. Appl. Polymer Sci. 1984. V. 29. № 4. P. 1171.
12. Баулин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1315.
13. Haward R. N., Roper A. N., Fletcher K. L. // Polymer. 1973. V. 14. № 8. P. 365.
14. Boucher D. G., Parsons I. W., Haward R. N. // Makromolek. Chem. 1974. В. 175. № 11. С. 3461.
15. Baulin A. A., Maksyutin Yu. K., Burmistrova T. I., Shepel V. M., Nekhoroshev V. P., Ivanchev S. S. // React. Kinet. Catal. Letters. 1982. V. 21. № 3. P. 269.
16. Баулин А. А., Будanova М. А., Иванчев С. С. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 3. С. 638.
17. Suzuki E., Tamura M., Doi Y., Keii T. // Makromolek. Chem. 1979. В. 180. № 9. С. 2235.
18. Kashiba N. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1985. V. 26. № 2. P. 370.
19. Корнегов Н. Н. Химия и технология алюминийорганических соединений. М., 1979. 256 с.

20. Natta G., Pasquon I. // Advances in Catal. 1959. V. 11. P. 1.
21. Laybengayer A. W., Gilliam W. F. // J. Amer. Chem. Soc. 1941. V. 63. № 2. P. 477.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
19.07.90

A. A. Baulin, V. M. Kopylov

KINETIC CHARACTERISTICS OF CHAIN PROPAGATION
AND TRANSFER TO ALKYL ALUMINIUM FOR HIGH-TEMPERATURE
POLYMERIZATION OF ETHYLENE ON TITANIUM-MAGNESIUM
CATALYSTS OF THE ZIEGLER TYPE

S u m m a r y

The concentrations of active centres and rate constants of elementary acts of PE macrochain propagation and limitation with organoaluminum compound have been determined by the radiochemical method for polymerization of ethylene in the regime of solution of synthesized PE in the hydrocarbon solvent at 433 K on titanium-magnesium catalytic systems: massive catalyst, a system with soluble components and traditional Ziegler system on the base of titanium trichloride. Titanium-magnesium catalytic systems are characterized by several-fold higher content of active centres and the process of high-temperature polymerization of ethylene under their action – by higher values of constants mentioned above comparing with the classic Ziegler system.