

УДК 541.64 : 547.313.4

© 1991 г. П. Е. Матковский, Г. П. Старцева, Л. Ф. Косова,
В. Н. Мельников

**ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕКСЕНА-1
ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ ЦИГЛЕРА — НАТТА,
ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА**

Изучена полимеризация гексена-1 под действием коллоидно-дисперсных и иммобилизованных на графите систем $TiCl_4$ — алюминийорганическое соединение $[Al(iso-C_4H_9)_3, Al(C_2H_5)_3, (C_2H_5)_2AlCl, (CH_3)_2AlOAl(CH_3)_2]$. Установлено, что коллоидно-дисперсные системы в полимеризации гексена-1 неактивны. Закрепление их на поверхности частиц графита приводит к образованию высокопроизводительных катализаторов. Оптимальные результаты получены с иммобилизованной на графите системой $TiCl_4 - Al(iso-C_4H_9)_3$. Обнаружено, что молекулярная масса полигексена достигает $4,2 \cdot 10^4$. В результате полимеризации гексена-1 под действием иммобилизованных на графите комплексных катализаторов образуется каучукообразный полигексен-графитовый композит, характеризующийся относительно высокими показателями деформационно-прочностных свойств.

Известно [1—4], что полимеризация гексена-1 под действием комплексных металлоорганических катализаторов (КМК) типа $TiCl_4 - AlR_3$, $TiCl_4 - R_2AlCl$ протекает с низкой скоростью и приводит к образованию аморфного [3—6] высоковязкого полидисперсного полигексена с максимумом на кривых дифференциального ММР в области низких значений ММ [3, с. 40]. Среднечисленная ММ полигептена-1, полученного под действием тех же КМК в оптимальных условиях, равнялась $3,5 \cdot 10^3$ [4].

Недавно установлено [7, 8], что закрепление (иммобилизация) КМК на поверхности графита позволяет при полимеризации пропилена значительно увеличить их стабильность, активность, производительность и стереоспецифичность. Полипропилен, полученный под действием КМК, иммобилизованных на частицах графита, содержал 94—95 мас.% изотактической фракции.

Исходя из работ [7, 8], можно было ожидать, что использование КМК, иммобилизованных на графите, позволит существенно улучшить показатели полимеризации высших альфа-олефинов. Для проверки этого предположения нами выполнено исследование, направленное на выявление особенностей полимеризации гексена-1 на системах $TiCl_4$ — алюминийорганическое соединение (АОС), закрепленных на графите.

В работе использовали гексен-1, выделенный из продуктов парофазного термокрекинга *n*-парафинов, а также полученный олигомеризацией этилена на КМК. Перед полимеризацией гексен-1 очищали и сушили двухтрехкратной перегонкой над натриевой проволокой и гидридом кальция. Алюминийорганические соединения — диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ), триэтилалюминий (ТЭА), триизобутилалюминий (ТИБА) очищали вакуумной дистилляцией. Тетраметилдиалюмоксан (ТМДА) синтезировали по методике [9]. Четыреххлористый титан очищали перегонкой над медной стружкой. Растворитель (бензин) сушили азеотропной перегонкой. Подготовленные гексен-1, бензин, АОС и $TiCl_4$ хранили в герметичных сосудах в инертной атмосфере. АОС и $TiCl_4$ применяли в виде разбавленных *n*-гептановых растворов. В работе использовали графит Завальевского месторождения марки ЭУЗ-М с удельной поверхностью $5 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для создания на поверхности частиц графита активных центров полимеризации проводили его активацию. Для этого термически обработанный (0,01 мм рт. ст., 300°, 3 ч) графит (носитель, наполнитель) помещали в металлический (сталь 1Х18Н9Т) реактор, в специальное устройство которого вставляли две стеклянные ампулы с растворами АОС и $TiCl_4$. Реактор прогревали в течение 1 ч при 70° в вакууме. Затем в вакууме раздавливали ампулу с АОС. После двухминутного перемешивания графита вскрывали ампулу с $TiCl_4$ и производили иммобилизацию катализатора по методу [7, 8]. При этом мольное соотношение АОС : $TiCl_4$ = 3.

Полимеризацию гексена-1 изучали в металлическом термостатированном реакторе при постоянном перемешивании реакционной массы. В реактор в инертной атмосфере загружали навеску графита с закрепленным на его поверхности катализатором и в специальное устройство вставляли запаянную стеклянную ампулу с сокатализатором (раствором АОС) в таком количестве, чтобы суммарное мольное соотношение АОС : $TiCl_4$ = 10. Затем в реактор загружали необходимое количество гексена-1 и бензина. Реактор нагревали до 70° и раздавливали ампулу с АОС при работающей мешалке. Выход полигексен-графитового композита после отмыки этанолом и осушки его при 70° в вакууме определяли весовым методом.

В контрольных опытах установлено (таблица), что полимеризация гексена-1 под действием коллоидно-дисперсных КМК, включающих $TiCl_4$ и АОС (ТИБА, ДЭАХ, ТЭА и ТМДА), при 70° и мольном соотношении АОС : $TiCl_4$ = 10 не протекает. Иммобилизация указанных выше катализаторов на поверхности частиц графита обеспечивает их высокую катализическую активность, существенно превышающую активность тех же КМК, иммобилизованных на цеолитах и оксидах алюминия [10]. Эффект повышения каталитической активности изученных закрепленных катализаторов обусловлен, видимо, специфическим действием графита, имеющего структуру слоистого типа. Из таблицы видно, что на выход и свойства гексен-графитовых композитов существенно влияют концентрация гексена-1 и природа АОС. Оптимальные результаты по выходу продукта получены на иммобилизованном на графите катализаторе, включающем ТИБА.

Установлено, что закрепление систем $TiCl_4$ – АОС на частицах графита способствует существенному повышению молекулярной массы полигексена. Среднечисленная ММ образовавшегося полигексена достигала $4,2 \cdot 10^4$.

Влияние условий полимеризации и природы АОС на выход, состав и некоторые свойства синтетических полигексен-графитовых композитов ($TiCl_4$ – 0,6 мас. % от графита, $\Sigma Al/Al = 10,70^\circ$)

Загрузка реактора			Природа АОС	Длительность опыта, мин	Выход композита, г	Состав композита, мас. %		Деформационно-прочностные свойства		ρ_u , Ом·м
графит, г	гексен-1, г	бензин, мл				графит	полимер	σ_p , МПа	ϵ , %	
–	67,3	300	ТИБА *	120	–	–	–	–	–	–
–	67,3	300	ДЭАХ *	120	–	–	–	–	–	–
–	67,3	300	ТЭА **	120	–	–	–	–	–	–
–	67,3	300	ТМДА **	120	–	–	–	–	–	–
30	134,6	200	ДЭАХ	120	100	30	70	2,0	2000	$1 \cdot 10^8$
30	100,9	250	»	120	57,6	52,1	47,9	8,5	400	$2 \cdot 10^{-2}$
30	67,3	300	»	120	50	60	40	10,0	50	$3 \cdot 10^{-2}$
30	33,6 ***	350	»	120	23	82,6	17,4	Хрупкий		$7 \cdot 10^{-3}$
30	16,8 ***	375	»	120	17	64,7	35,3	12,0	10	–
30	134,6	200	ТИБА	40	110,5	27,1	72,9	15,0	1200	$1 \cdot 10^8$
30	168,2	150	»	60	80	37,5	62,5	4,5	900	2,0
30	201,9	100	»	60	75	40	60	2,0	700	$1 \cdot 10^8$
30	67,3 ***	300	ТЭА	120	46	56,5	43,5	–	–	–
30	100,9	250	»	120	50	60	40	7,5	300	$1 \cdot 10^{-2}$

* В контрольных опытах без графита $[TiCl_4] = 0,45$ и ** 1,50 моль/л.

*** Продукт состоял из комкообразного агломерата и крошки (приведены выход и свойства агломерата).

В результате полимеризации гексена-1 под действием КМК, иммобилизованных на частицах графита, получается каучукообразный полигексен-графитовый композит, характеризующийся высокими показателями деформационно-прочностных свойств (прочность на разрыв σ_p достигает 15 МПа, относительное удлинение $\varepsilon=700-1200\%$) и высокой объемной проводимостью (ρ_v достигает $5 \cdot 10^{-3}$ Ом·м). Из таблицы следует, что при повышении содержания графита в композите объемное электрическое сопротивление, как и в случае других композитов, содержащих электро проводящий наполнитель, немонотонно уменьшается. Совокупность обнаруженных свойств полигексен-графитовых композитов указывает на возможность использования их в качестве основы для получения нового типа резин.

В заключение авторы статьи благодарят сотрудников ОНПО «Пласт-полимер» В. П. Будтова и Е. Л. Пономареву за оказанную ими помощь при определении молекулярной массы полигексена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Natta G. // Angew. Chemie. 1956. B. 68. № 4. S. 393.
2. Топчев А. В., Кренцель Б. А., Даля В. В., Оппенгейм В. Д. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 140. № 3. С. 614.
3. Даля В. В., Кренцель Б. А. // Нефтехимия. 1964. Т. 4. № 4. С. 741.
4. Кренцель Б. А., Клейнер В. И., Стоцкая Л. Л. Высшие полиолефины. М., 1984. С. 38.
5. Фочер Дж. А., Рединг Ф. П. // Кристаллические полиолефины. Т. 2. М., 1970. С. 268.
6. Clark K. J., Jones A. T., Sandiford D. J. H. // Chemie et Industrie. 1962. V. 47. № 9. Р. 2010.
7. Галашина Н. М., Недорезова П. М., Цветкова В. И., Дьячковский Ф. С., Еникольпян Н. С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 3. С. 620.
8. Сухова Т. А., Белов Г. П., Дьячковский Ф. С. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 3. С. 669.
9. Корнеев Н. Н., Лелюхина Ю. Л., Сахаровская Г. Б. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка, 1978. С. 70.
10. Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск, 1980. 248 с.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
04.10.90

Новокуйбышевский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского
института органического синтеза

P. Ye. Matkovskii, G. P. Startseva, L. F. Kosova,
V. N. Mel'nikov

FEATURES OF POLYMERIZATION OF HEXENE-1 UNDER THE ACTION OF ZIEGLER-NATTA CATALYSTS FIXED ON THE GRAPHITE SURFACE

Summary

Polymerization of hexene-1 under the action of colloid-dispersed and immobilized on graphite $TiCl_4-Al(iso-C_4H_9)_3$ (or $Al(C_2H_5)_3$, $(C_2H_5)_2AlCl$, $(CH_3)_2AlOAl(CH_3)_2$) systems has been studied. The colloid-dispersed systems are shown to be not active in polymerization of hexene-1, while their immobilization on the graphite particles surface results in the formation of effective catalysts, the most active is the $TiCl_4-Al(iso-C_4H_9)_3$ system. MM of polyhexene attains $4.2 \cdot 10^4$. The product of this process is the rubber-like polyhexene-graphite composition having rather high strain-strength characteristics.