

УДК 541(24+64):547.313

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА КАТАЛИЗАТОРА НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С РАЗВЕТВЛЕННЫМИ α -ОЛЕФИНАМИ

© 1996 г., В. И. Клейнер*, Б. Н. Бобров**, Б. А. Кренцель*

* Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

** Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

Поступила в редакцию 22.08.95 г.

Изучено влияние природы переходного металла нанесенных титан- и ванадиймагниевого катализаторов на молекулярно-массовые характеристики сополимеров этилена с разветвленными α -олефинами, содержащими третичный атом углерода в α -положении к двойной связи, полученных в условиях ионно-координационной полимеризации в режиме суспензии. Сопolíмеры, содержащие до 5 мол. % звеньев сомономера, характеризуются линейной структурой с разветвлениями, обусловленными лишь алкильными заместителями α -олефина. Полицентровость катализаторов ведет к широкому ММР сополимеров, которое зависит от природы переходного металла катализатора и состава реакционной смеси.

Молекулярные характеристики сополимеров этилена являются функцией условий сополимеризации и природы используемой каталитической системы [1, 2]. Возможность существования активных центров (АЦ) роста полимерной цепи различного типа определяет относительную ширину ММР сополимеров [3]. Деформационно-механические [3, 4] и физико-химические свойства сополимеров также зависят от молекулярно-массовых характеристик, и сопоставление образцов, в частности по плотности, принимаемой в качестве одного из параметров при разработке способов получения ПЭ, корректно лишь при условии приведения этого показателя к одинаковой ММ [5].

В настоящей работе изучено влияние природы переходного металла нанесенных титан- и ванадиймагниевого катализаторов (ТМК и ВМК) на ММР сополимеров этилена с разветвленными α -олефинами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом ГПХ на приборе "Waters" (модель 200) с набором из четырех колонок 7.8 мм \times 122 см, наполненных макропористым стеклом (размер частиц 60–80 мкм, диаметр пор 250, 1160, 2000 Å) с силикагелем "Devison 952" (размер пор 22 Å), используя в качестве элюента *o*-дихлорбензол при 135°C в соответствии с известной методикой [6], были получены хроматограммы образцов сополимеров этилена с разветвленными α -олефинами. Расчет ММР и средних ММ (\bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z) осуществляли на ЭВМ-1045 по программе "Хромат".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Путем исследования состава и первичной структуры сополимеров этилена (M_1) с разветвленными α -олефинами (M_2), содержащими третичный атом углерода в α -положении к двойной связи, типа 3-метилбутена-1 (МБ), 3-метилпентена-1 (МП), 3-этилпентена-1 (ЭП) и винилциклогексана (ВЦГ), синтезированных на ТМК и ВМК, было показано [7–11], что эти сополимеры содержат до 5 мол. % звеньев высшего α -олефина. Сопolíмеры охарактеризованы как статистические, содержащие в своей структуре длинные ПЭ-последовательности и отдельные звенья сомономера. Эти звенья обуславливают короткоцепную разветвленность линейных макромолекул. Использование ТМК и ВМК в лабораторных условиях позволило получить сополимеры со средним (рис. 1) и широким (рис. 2) ММР. При этом сополимеры, полученные на ВМК, характеризуются бимодальным ММР. В обоих случаях значительное превышение отношения $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2$, характерного для распределения Флори, позволяет утверждать существование в обоих катализаторах более двух типов АЦ, что косвенно подтверждает четко выраженная асимметрия кривых дифференциального ММР сополимеров. Следует отметить, что полицентровость ВМК носит более явный характер. Введение в реакционную смесь разветвленных α -олефинов аналогично влияет на основные молекулярно-массовые характеристики сополимеров, синтезированных на ТМК и ВМК (таблица).

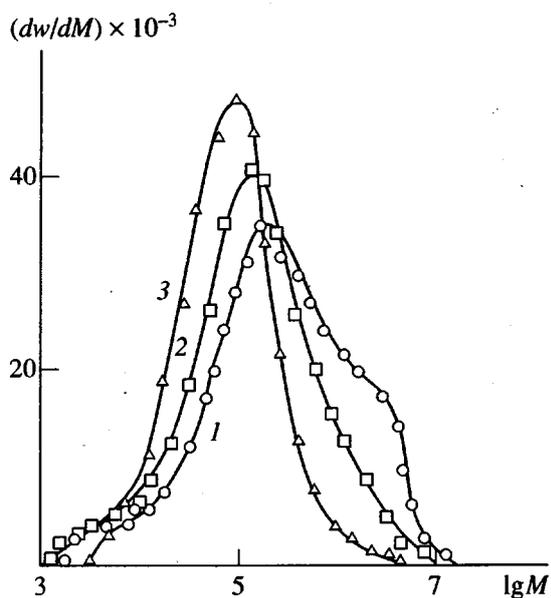


Рис. 1. Дифференциальные кривые ММР полиэтилена (1) и сополимеров этилена с МБ (2, 3), полученных при $[M_2] : [M_1] = 5.17$ (2) и 7.76 (3) на ТМК в суспензионном режиме.

Гомополимер этилена, полученный на ТМК, характеризуется наличием "плеча" на кривой дифференциального ММР (рис. 1) в области относительно высоких ММ, которое удается нивелировать введением в реакционную систему сомономера-модификатора. При этом происходит примерно четырехкратное снижение \bar{M}_z , а отношение \bar{M}_w / \bar{M}_n существенно уменьшается (таблица), что сопровождается смещением максимума кривой дифференциального ММР в область более низких ММ и соответствует падению \bar{M}_w от 6.14×10^5 до 1.29×10^5 . Динамика изменения \bar{M}_n незначительна (рис. 1, таблица).

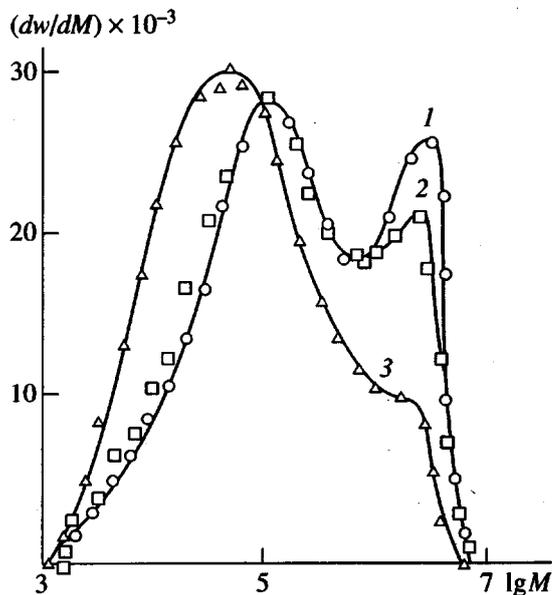


Рис. 2. Дифференциальные кривые ММР полиэтилена (1) и сополимеров этилена с ВЦГ (2, 3), полученных при $[M_2] : [M_1] = 2.0$ (2) и 4.0 (3) на ВМК в суспензионном режиме.

При получении сополимеров на ВМК введение в реакционную зону разветвленного α -олефина приводит к постепенной трансформации бимодальности в унимодальное распределение с наличием четкого "плеча" на кривой дифференциального ММР (рис. 2) в области относительно высоких ММ.

Наблюдаемые зависимости молекулярно-массовых характеристик сополимеров от состава реакционной смеси следует интерпретировать в рамках кинетической модели процесса сополимеризации. При проведении сополимеризации в присутствии водорода принято считать, что в ряду возможных процессов передачи цепи доминирующей является передача на водород, так как константа скорости этого процесса на 2 порядка

Влияние разветвленных α -олефинов на молекулярно-массовые характеристики сополимеров этилена

Сономер / Катализатор	m_2^* , мол. %	$\frac{[M_2]**}{[M_1]}$	$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	$\bar{M}_z \times 10^{-6}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n
МБ / ТМК	0	0	0.41	6.14	2.34	15
	1.0	5.17	0.33	3.57	2.45	11
	2.0	7.76	0.32	1.29	0.58	4
ВЦГ / ВМК	0	0	0.34	7.28	2.42	22
	0.8	2.00	0.29	5.94	2.21	20
	2.0	4.00	0.18	3.14	1.96	17

* m_2 – содержание звеньев разветвленного α -олефина в сополимере.

** $[M_1], [M_2]$ – молярные концентрации этилена и разветвленного α -олефина в реакционной смеси.

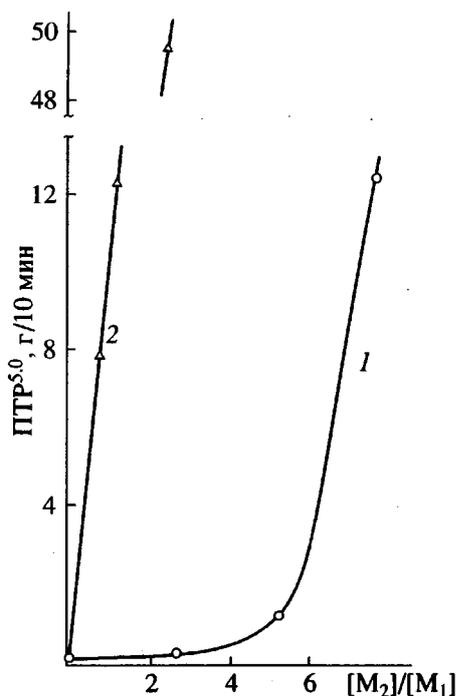


Рис. 3. Зависимость $PTP^{5.0}$ сополимеров этилена с МБ, полученных с использованием ТМК (1) и ВМК (2), от состава реакционной смеси $[M_2]/[M_1]$. Каталитическая система $TiCl_4/MgCl_2 + Al(изо-C_4H_9)_3$, $T = 343$ К, $p_{C_2H_4}/p_{H_2} = 4$; $VOCl_3/MgCl_2 + Al(изо-C_4H_9)_3$, $T = 343$ К, $p_{C_2H_4}/p_{H_2} = 16$, где $p_{C_2H_4}$ и p_{H_2} — парциальные давления этилена и водорода в реакторе.

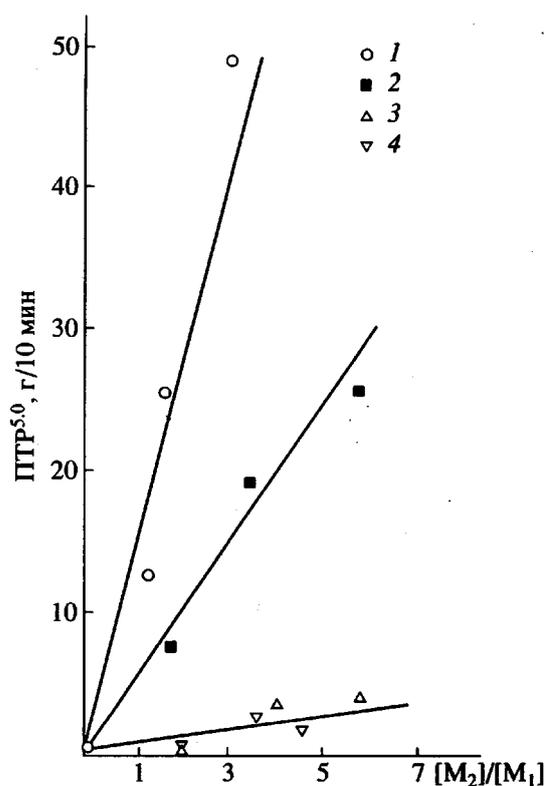


Рис. 4. Зависимость $PTP^{5.0}$ сополимеров этилена с МБ (1), МП (2), ВЦГ (3) и ЭП (4) от состава реакционной смеси $[M_2]/[M_1]$. Каталитическая система $VOCl_3/MgCl_2 + Al(изо-C_4H_9)_3$, $T = 343$ К, $p_{C_2H_4}/p_{H_2} = 16$.

выше константы скорости передачи цепи на мономер [3]. Однако увеличение содержания сомономера в системе при одинаковом содержании водорода приводит к снижению \bar{M}_w (таблица). Можно предположить, что при равной вероятности передачи цепи на водород при гомо- и сополимеризации этилена, скорости реакции роста цепи, определяемые координацией мономера, различны и в случае сополимеризации (при превышении некоторого порогового значения концентрации M_2) ниже, чем при гомополимеризации. Подтверждением этого может служить тот факт, что в диапазоне концентраций сомономеров, когда замедление полимеризации этилена незначительно или отсутствует, показатель текучести расплава (ПТР) сополимеров изменяется мало (рис. 3). При этом динамика изменения ПТР от состава реакционной смеси коррелирует с изменением \bar{M}_w (таблица, рис. 3, 4). Для ВМК прослеживается влияние природы сомономера-модификатора на молекулярно-массовые характеристики сополимеров. В порядке уменьшения влияния на ПТР разветвленные α -олефины образуют ряд МБ > МП \gg ВЦГ \approx ЭП, соответствующий изменению

ван-дер-ваальсовых объемов заместителей [12] при углероде, находящемся в α -положении к двойной связи (рис. 4).

При использовании ВМК для сополимеризации этилена с разветвленными α -олефинами влияние добавок сомономера-модификатора на ПТР сополимеров реализуется при существенно более низких концентрациях сомономера, чем это имеет место при использовании ТМК (рис. 3).

При сополимеризации этилена с МБ на ТМК (таблица) некоторое увеличение \bar{M}_2 в диапазоне мольных отношений $[M_2] : [M_1] = 0-5$, происходит из-за промотирования реакции полимеризации этилена добавками МБ, имеющего место в указанном диапазоне концентраций сомономера [7].

Известно, что на ванадиймагниевого системах лучше удается регулировать ММ гомополимеров водородом, чем на титанмагниевого [1]. В случае сополимеризации эта закономерность сохраняется, однако действие водорода как регулятора ММ усиливается (рис. 3), что согласуется с имеющимися в литературе [4] наблюдениями за сополимеризацией этилена с бутеном-1 на бинарных нанесенных катализаторах. Возможно, что в при-

сутствии сомономера гидрогенолиз металл-углеродной связи, вызывающий передачу цепи, проходит более эффективно. При этом реакции ограничения роста с передачей цепи на водород остаются доминирующими по сравнению с реакциями передачи на мономер. Следствием этого является примерно одинаковое распределение двойных связей в ПЭ и сополимерах, что отмечалось для сополимеров этилена с 4-метилпентеном-1 [13].

Показано (рис. 4), что снижение реакционной способности α -олефина не ведет к росту доли реакций передачи цепи на сомономер и к росту ПТР сополимеров. Наблюдаемые эффекты влияния природы сомономера на ПТР сополимеров могут служить косвенным подтверждением того, что снижение ММ сополимеров обусловлено не участием высших α -олефинов в реакциях передачи, а снижением общей скорости роста цепи.

Большая чувствительность молекулярно-массовых характеристик сополимеров, полученных на ВМК, к влиянию добавок сомономеров обусловлена более выраженным (по сравнению с ТМК) замедлением полимеризации в присутствии α -олефинов [7]. По той же самой причине парциальная конверсия разветвленных α -олефинов на ТМК и ВМК примерно одинакова при более высокой активности последнего катализатора в сополимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Захаров В.А., Ечевская Л.Г., Микенас Т.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 2. С. 102.
2. Баулин А.А., Пономарева Е.Л., Черных А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 10. С. 765.
3. Веселовская Е.В., Северова Н.Н., Дунтов Ф.И., Голосов А.П., Карасев А.Н., Гольденберг А.Л., Крейцер Т.В., Бухгалтер В.И. Сополимеры этилена. Л.: Химия, 1983.
4. Pasquet V., Spitz R. // Makromol. Chem. 1991. В. 192. № 7. S. 1509.
5. Nowlin T.E., Kissin Y.V., Wagner K.P. // J. Polym. Sci. A. 1988. V. 26. P. 755.
6. Будтов В.П., Пономарева Е.Л., Беляев В.М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2152.
7. Бобров Б.Н., Ечевская Л.Г., Клейнер В.И., Захаров В.А., Кренцель Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 6. С. 457.
8. Ходжаева В.Л., Гусева Е.Л., Клейнер В.И., Заикин В.Г., Кренцель Б.А., Бобров Б.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 598.
9. Ходжаева В.Л., Гусева Е.Л., Клейнер В.И., Заикин В.Г., Кренцель Б.А., Бобров Б.Н. // Пласт. массы. 1990. № 9. С. 64.
10. Марданов Р.Г., Заикин В.Г., Клейнер В.И., Бобров Б.Н., Кренцель Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 6. С. 73.
11. Zaikin V.G., Mardanov R.G., Kleiner V.I., Krentsel B.A., Bobrov B.N. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 1993. V. 26. P. 185.
12. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
13. Становая С.С., Гоничева С.И., Поляков А.В. // Пласт. массы. 1990. № 10. С. 28.

The Effect of Transition Metal of a Catalyst on the Molecular Mass Parameters of the Copolymers of Ethylene with Branched α -Olefins

V. I. Kleiner*, B. N. Bobrov**, and B. A. Krentsel'*

* Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

** Kazan State University of Technology
ul. Karla Marksa 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia

Abstract—Studies were performed to elucidate how the nature of the transition metal of the supported titanium- and vanadium-magnesium catalysts affects the molecular mass parameters of the copolymers of ethylene with branched α -olefins containing tertiary carbon atom in α -position with respect to the double bond. The copolymers were prepared by ion-coordination polymerization in suspension. The copolymers containing up to 5 mol % of the comonomer units are linear with the branching caused only by the alkyl substituents in the α -olefin. The multicenter nature of catalysts gives rise to a broad molecular mass distribution in copolymers. This distribution depends on the nature of the transition metal in the catalyst and on the composition of the reaction mixture.