

УДК 541.64:547.313

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЕКСЕНА-1 И ОКТЕНА-1 В ПРИСУТСТВИИ ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА ГРАФИТЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 1997 г. Т. А. Сухова, Ф. С. Дьячковский

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 26.05.96 г.

Принята в печать 01.07.96 г.

Исследованы основные закономерности жидкофазной полимеризации гексена-1 и октена-1 в присутствии закрепленных на поверхности различных носителей каталитических систем типа  $TiCl_4 + AlR_xCl_{3-x}$ . Наибольшую активность проявляют каталитические системы, закрепленные на поверхности графита в присутствии триалкила алюминия. Скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера и катализатора. С увеличением концентрации титана на поверхности удельная скорость полимеризации уменьшается. Определены параметры процесса в зависимости от температуры, природы сокатализатора и отношения  $Al : Ti$ . Энергия активации полимеризации гексена-1 и октена-1 равны 46.1 и 20.1 кДж/моль соответственно. Исследовано изменение молекулярной массы полимеров от степени конверсии мономеров.

В последние годы проявляется большой интерес к исследованию процессов полимеризации высших  $\alpha$ -олефинов в присутствии высокоактивных каталитических систем [1, 2]. Это связано с тем, что применение таких катализаторов приводят к образованию высокомолекулярных полимеров с каучукоподобными свойствами. Использование катализаторов типа,  $TiCl_4 + AlR_3$ , в полимеризации высших  $\alpha$ -олефинов позволяет синтезировать низкомолекулярные олигомерные или воскообразные продукты [3–5]. Исходя из результатов работ [6, 7], можно было ожидать, что закрепление катализаторов на носителях позволит синтезировать полимеры высших  $\alpha$ -олефинов с высокой ММ и более регулярным строением. В работе [8] был синтезирован полигексен-1 (ПГ) в присутствии закрепленных на графите катализаторов, однако авторам удалось получить полимер с ММ, равной лишь  $4.2 \times 10^4$ . Настоящая работа посвящена исследованию общих закономерностей полимеризации гексена-1 и октена-1 в присутствии закрепленных на поверхности различных носителей комплексных металлоорганических катализаторов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

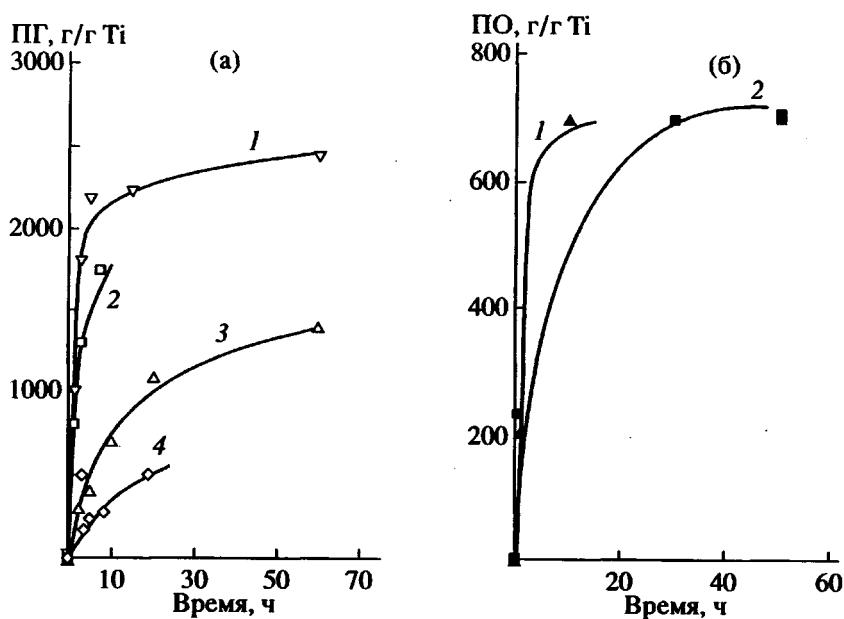
Гексен-1 и октен-1 сушили над  $CaCl_2$ , перегоняли в инертной атмосфере и хранили над натриевой проволокой. В качестве растворителей использовали гептан и изопентан, которые готовили для полимеризации таким же способом, как и  $\alpha$ -олефины. Носителями катализаторов служили вспученный перлит с размером частиц 0.5–1 мм и графит с удельной поверхностью  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ .  $TiCl_4$  перегоняли в вакууме над медной стружкой и хра-

нили в инертной атмосфере. В качестве сокатализатора использовали алюминийорганические соединения, растворенные в гептане. Закрепление каталитических систем на графите осуществляли двумя способами: газофазным (способ 1) [7] и жидкофазным (способ 2). Полимеризацию проводили в стеклянном реакторе в жидкой фазе путем последовательного добавления реагентов. Полимеризацию останавливали спиртоводным раствором. Полимер промывали спиртом и сушili до постоянной массы в вакууме при  $50^\circ\text{C}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе была исследована полимеризация гексена-1 и октена-1 на поверхности различных носителей под действием каталитических систем  $TiCl_4 + AlEt_3$ ,  $TiCl_4 + AlEt_2Cl$  и  $TiCl_4 + Al(i-Bu)_3$ .

Первые же результаты показали, что в ходе полимеризации высших  $\alpha$ -олефинов в присутствии каталитических систем, закрепленных на поверхности графита, образуются аморфные ПГ и полиоктен-1 (ПО) с молекулярной массой в несколько миллионов [9]. Из представленных на рис. 1 данных видно, что процесс полимеризации  $\alpha$ -олефинов носит нестационарный характер. Максимальные скорости наблюдались в первые 2 ч полимеризации практически для всех каталитических систем. Кatalитические системы, закрепленные на графите, проявляют значительно большую каталитическую активность по сравнению с катализаторами, фиксированными на перлите. Наибольшей активностью в полимеризации  $\alpha$ -олефинов обладали системы  $TiCl_4 + AlEt_3$  и  $TiCl_4 + Al(i-Bu)_3$ . Из математической обработки



**Рис. 1.** Кинетика накопления ПГ (а) и ПО (б) на графите. Температура полимеризации 22°C, концентрация мономеров 4.0 (а) и 3.0 моль/л (б). а: 1 –  $\text{TiCl}_4 + \text{AlEt}_3$ , 0.4 мас. % Ti, Al : Ti = 15.0; 2 –  $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(i\text{-Bu})_3$ , 0.16 мас. % Ti, Al : Ti = 15.6; 3 –  $\text{TiCl}_4 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$ , 0.20 мас. % Ti, Al : Ti = 2.7; 4 –  $\text{TiCl}_4 + \text{AlEt}_3$  + перлит, 1.27 мас. % Ti, Al : Ti = 25; б: 1 –  $\text{TiCl}_4 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$ , 0.07 мас. % Ti, Al : Ti = 16.4; 2 –  $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(i\text{-Bu})_3$ , 0.17 мас. % Ti, Al : Ti = 7.7. Температура полимеризации 70°C.

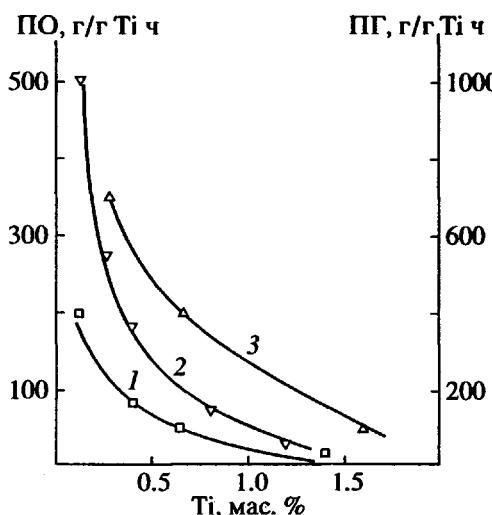
кинетических данных следовало, что дезактивация активных центров, по крайней мере в первоначальный период, протекает по мономолекулярному закону, т.е. изменение скорости полимеризации  $w$  во времени с учетом конверсии мономера лучше всего спрямляется в координатах  $\lg w$ –время

мя. Это свойственно закрепленным катализитическим системам, в которых бимолекулярное взаимодействие активных центров на поверхности затруднено.

Было замечено, что в присутствии высокоактивных катализитических систем после 50%-ной конверсии мономера наблюдается переход процесса полимеризации в диффузионную область, т.е. происходит "выгорание" мономера вокруг активного центра, и скорость полимеризации определяется скоростью диффузии мономера к активному центру за счет высокой вязкости среды.

Конверсия мономера может достигать высоких значений. В присутствии катализитической системы  $\text{TiCl}_4 + \text{AlEt}_2\text{Cl} + \text{графит}$  была достигнута 99%-ная конверсия гексена-1. Для других катализитических систем при степени конверсии 50–60% наблюдалось резкое торможение полимеризации и значительное возрастание вязкости реакционной массы.

Скорость полимеризации гексена-1 и октена-1 на графите, как и при полимеризации пропилена [6] и бутена-1 [7], сильно зависит от количества титана, закрепленного на поверхности графита (рис. 2). Максимальная скорость полимеризации гексена-1 наблюдалась в присутствии катализитической системы  $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(i\text{-Bu})_3$  при закреплении 0.07 мас. % титана на поверхности графита. При этом образовалось 2300–2500 г ПГ/г Ti ч (температура полимеризации 22°C). Производительность этой же катализитической системы при закреплении на



**Рис. 2.** Зависимость удельной скорости полимеризации октена-1 (1, 3) и гексена-1 (2) от содержания титана на поверхности графита. 1 –  $\text{TiCl}_4 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$ , Al : Ti = 12.0, 2.5 ч полимеризации; температура полимеризации 70°C; 2, 3 –  $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(i\text{-Bu})_3$ , Al : Ti = 10, 1.0 ч полимеризации; температура полимеризации 22 (2) и 70°C (3).

графите 0.1 мас. % титана в полимеризации октена-1 составляла 400 г ПО/г Ти ч (температура полимеризации 70°C). По мере увеличения количества закрепленного титана удельная скорость полимеризации падает. Это связано с тем, что при малых концентрациях закрепленный титан наиболее эффективно участвует в образовании активных центров. Как было показано в работе [6], с увеличением содержания титана на поверхности графита происходит образование кристаллической фазы  $TiCl_3$ , сопровождающееся неполным использованием титана в полимеризационном процессе.

Наибольшая скорость полимеризации исследуемых  $\alpha$ -олефинов наблюдалась при использовании в качестве сокатализатора триэтил- и триизобутила алюминия (рис. 3). Скорость полимеризации гексена-1 имеет первой порядок по мономеру.

Активность закрепленных катализаторов зависит от температуры полимеризации (рис. 4). Как видно из этого рисунка, в присутствии катализитической системы  $TiCl_4 + AlEt_3$  и  $TiCl_4 + Al(i-Bu)_3$ , эта зависимость носит экстремальный характер. Температура, при которой наблюдается максимум полимеризационной активности определяется природой сокатализатора и мономера. Понижение скорости полимеризации при дальнейшем увеличении температуры связано с химической дезактивацией активных центров. Были определены энергии активации. В присутствии катализитической системы  $TiCl_4 + Al(i-Bu)_3$   $E = 46.1$  кДж/моль для гексена-1 и  $20.1$  кДж/моль для октена-1. При использовании катализитической системы  $TiCl_4 + AEt_2Cl$ , в диапазоне 8–80°C, скорость полимеризации гексена-1 возрастает. Энергия активации реакции полимеризации в этом интервале температур равна 33.5 кДж/моль.

ММ полимеров увеличивается в ходе процесса (рис. 5). Рост ММ в ходе полимеризации наблюдали в работе [10] при изучении полимеризации гексена-1 в присутствии титан-магниевых катализаторов, промотированных основаниями Льюиса. В нашем случае, в зависимости от способа приготовления катализатора и условий полимеризации, имеются две различные области изменения ММ от времени.

Область 1 – область малых конверсий мономера (до 5%). Зависимость носит экстремальный характер. ММ сначала резко увеличивается до определенного значения, затем падает и снова наблюдается ее рост (кривые 1, 2). Эта область характерна для "свежеприготовленных" катализаторов, на которых закрепление катализитической системы осуществляли газофазным способом [7].

Область 2 – область от 10 до 90%-ной конверсии мономера. В этой области монотонно увеличивается молекулярная масса ПГ (кривые 3–5) и ПО (кривая 6) в ходе полимеризации. Такая зависимость свойственна катализаторам, полученным

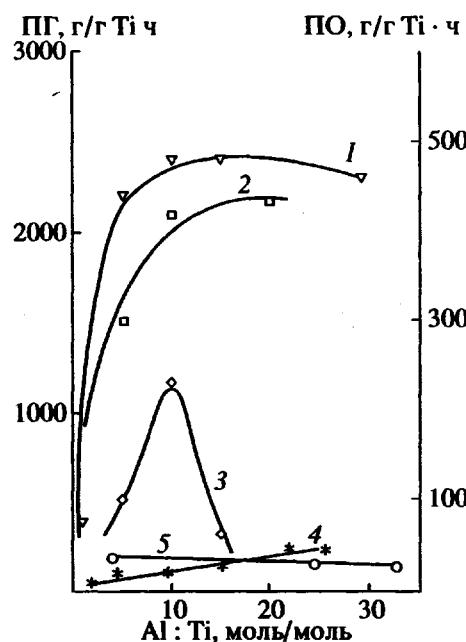


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации гексена-1 (1, 2, 4, 5) и октена-1 (3) на графите от природы и количества сокатализатора. Концентрация гексена-1 4.0 моль/л, октена-1 3.2 моль/л. 1 –  $TiCl_4 + AlEt_3$ , 0.1 мас. % Ti, температура полимеризации 22°C, время 0.5 ч; 2 –  $TiCl_4 + Al(i-Bu)_3$ , 0.1 мас. % Ti, температура полимеризации 22°C, время 1 ч; 3 –  $TiCl_4 + Al(i-Bu)_3$ , 0.5 мас. % Ti, температура полимеризации 70°C, время 1 ч; 4 –  $TiCl_4 + AlEt_2Cl$ , 0.1 мас. % Ti, температура полимеризации 22°C, время 2.0 ч; 5 –  $TiCl_4 + AlEt_3 +$  перлит, 1.27% Ti, температура полимеризации 22°C, время 3.5 ч.

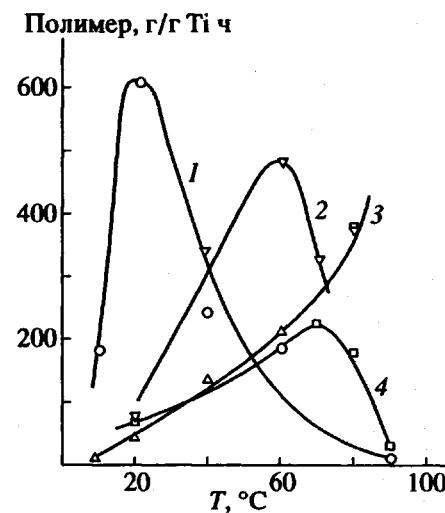
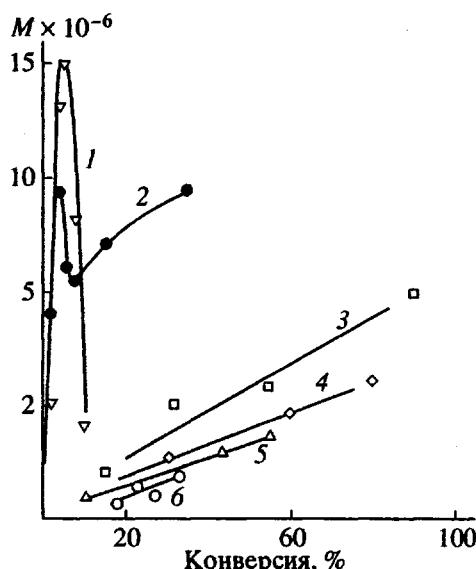


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации гексена-1 (1–3) и октена-1 (4) на графите от температуры полимеризации. Концентрация мономеров 4.0 (1, 3), 3.1 (2) и 3.2 моль/л (4). 1 –  $TiCl_4 + AlEt_3$ , 0.36 мас. % Ti,  $Al : Ti = 15.0$ , 3.5 ч; 2 –  $TiCl_4 + Al(i-Bu)_3$ , 1.0 мас. % Ti,  $Al : Ti = 4.3$ , 1 ч; 3 –  $TiCl_4 + AlEt_2Cl$ , 0.1 мас. % Ti,  $Al : Ti = 5.6$ , 2 ч; 4 –  $TiCl_4 + Al(i-Bu)_3$ , 0.5 мас. % Ti,  $Al : Ti = 10.0$ , 1 ч.



**Рис. 5.** Зависимость молекулярной массы ПГ (1–5) и ПО (6) от степени конверсии мономера. Температура полимеризации 22°C. Катализаторы  $TiCl_4$  и алюминийорганические соединения, закрепленные на графите (1–4, 6) и перлите (5). Концентрация мономеров 1.0 (1), 0.7 (2), 1.3 (3), 4.0 (4, 5) и 3.2 моль/л (6). 1 –  $AlEt_2Cl$ , 0.17 мас. % Ti,  $Al : Ti = 28.3$ ; 2 –  $AlEt_2Cl$ , 0.19 мас. % Ti,  $Al : Ti = 21.7$ ; 3 –  $Al(i-Bu)_3$ , 0.31 мас. % Ti,  $Al : Ti = 9.8$ ; 4 –  $AlEt_3$ , 0.17 мас. % Ti,  $Al : Ti = 15.0$ ; 5 –  $AlEt_3$ , 1.27 мас. % Ti,  $Al : Ti = 20.0$ ; 6 –  $Al(i-Bu)_3$ , 0.17 мас. % Ti,  $Al : Ti = 7.7$ , 70°C; 1, 2 – “свежеприготовленные” катализаторы по способу 1, 3–6 – “хранившиеся” катализаторы, приготовленные по способу 2.

как жидкофазным способом, так и газофазным, но хранившимся перед полимеризацией в течение нескольких суток.

В первой области, по-видимому, мы имеем дело с процессом “псевдоживой” полимеризации: наблюдается быстрый рост ММ и дезактивация активных центров. Процессы передачи не играют в данном случае существенной роли. Гибель активных центров является актом ограничения цепи. Так как ММР со временем полимеризации практически не изменяется, резкое падение ММ в первой области после достижения максимума не связано с появлением низкомолекулярных фракций. Кажущееся падение ММ можно объяснить образованием физической сетки формирующегося эластомера, которая претерпевает “коллапс” в растворителе при достижении полимером определенной ММ и концентрации. Действительно, мы наблюдали образование нерастворимой гель-фракции при работе с образцами высокомолекулярного ПГ. Такие явления известны в литературе [11] и в нашем случае могут быть предметом отдельного исследования.

Во второй области ММ растет медленно, и ограничение цепи происходит путем передачи цепи

на мономер, так как здесь мы не обнаружили зависимости ММ полимеров от концентрации мономера.

Все это свидетельствует о том, что в зависимости от условий формирования катализатора на графите образуются по крайней мере два типа активных центров. По-видимому, первый тип характеризуется высокой активностью и сравнительно малым временем жизни. Доля таких центров в “свежеприготовленных” катализаторах значительна, и мы наблюдаем на таких катализаторах высокую активность, быстрый рост ММ и быструю дезактивацию системы. Процессы передачи цепи в этих системах проявляются слабо, гибель активных центров является фактически актом ограничения цепи.

Второй тип активных центров более стабилен. Именно такие центры обеспечивают высокую конверсию мономеров. Кроме того, в присутствии этих центров нельзя пренебрегать процессами передачи цепи на мономер.

По зависимости ММ полимера от времени мы попытались оценить эффективную константу роста цепи и другие кинетические параметры полимеризации. На всех ее стадиях длина макромолекулы определяется соотношением скорости роста и ограничения цепи.

В нашем случае, как видно из рис. 1 и 5, растет длина макроцепи и дезактивация активных центров (малые степени конверсии). На более глубоких стадиях процесса (большие степени конверсии) ограничение цепи происходит за счет передачи цепи на мономер.

Тогда можно записать следующее уравнение для среднечисленной степени полимеризации [12]

$$\bar{P}_n = \frac{\int_0^t w_n dt}{n_p' + \sum_{i=1}^{n_p'} w_{opr,i} dt},$$

где  $n_p'$  – число “живых” цепей в момент  $t$ ,

$\int_0^t \sum_{i=1}^{n_p'} w_{opr,i} dt$  – число “мертвых” цепей.

Заменив среднечисленную степень полимеризации на среднемассовую ( $M_w/M_n = 2$ ) и сделав преобразования, получим уравнение

$$\frac{1}{\bar{P}_w} = \frac{1}{2k_p[M]} \frac{1}{t} + \frac{k_{opr}}{2k_p[M]},$$

где  $k_p$  – константа скорости реакции роста макроцепи,  $k_{opr}$  – константа ограничения цепи,  $[M]$  – концентрация мономера.

По зависимости  $1/\bar{P}_w$  от  $1/t$  были рассчитаны эффективные параметры процесса.

Кинетические характеристики процесса полимеризации гексена-1 (температура полимеризации 22°C)

№ Опыт,	Катализи- ческая система	Носитель	[Ti] <sub>закр.</sub> , мас. %	Соката- лизатор	[Гексен-1], моль/л	[Ti] в реакцион- ной зоне, моль/л	$k_p$ , л/моль с	$k_{\text{орг}}$ , с <sup>-1</sup>	[C], моль/л	[C], мол. %
1*	TiCl <sub>4</sub> + AlEt <sub>2</sub> Cl	Графит	0.17	AlEt <sub>2</sub> Cl	1.0	0.3 × 10 <sup>-3</sup>	11.4	9.5 × 10 <sup>-5</sup>	2.0 × 10 <sup>-7</sup>	0.08
2**	TiCl <sub>4</sub> + AlEt <sub>2</sub> Cl	»	0.36	AlEt <sub>2</sub> Cl	4.0	4.2 × 10 <sup>-4</sup>	0.4	18.1 × 10 <sup>-5</sup>	3.5 × 10 <sup>-4</sup>	15.2
3**	TiCl <sub>4</sub> + AlEt <sub>2</sub> Cl	Перлит	1.27	AlEt <sub>3</sub>	4.0	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	5.4	6.5 × 10 <sup>-5</sup>	5.1 × 10 <sup>-6</sup>	0.05
4***	TiCl <sub>4</sub> + AlEt <sub>2</sub> Cl	Графит	0.31	—	1.3	1.8 × 10 <sup>-3</sup>	2.1	8.4 × 10 <sup>-5</sup>	7.2 × 10 <sup>-5</sup>	3.5

Примечание. [C] – концентрация активных центров к 1 ч полимеризации и мольная доля активных центров от содержания титана к 1 ч полимеризации соответственно.

\* "Свежеприготовленный" катализатор по способу 1.

\*\* "Хранившиеся" катализаторы, приготовленные по способу 1.

\*\*\* Катализатор, приготовленный по способу 2.

Концентрацию активных центров за время полимеризации  $t$  определяли по формуле  $Q = k_p[M]n_p t$ , где  $Q$  – количество образовавшегося полимера. Эти данные представлены в таблице. Видно, что высокая активность каталитических систем на графите в присутствии триалкилалюминия прежде всего обусловлена высокой концентрацией активных центров по сравнению с другими каталитическими системами. В то же время для этой каталитической системы наблюдается высокая константа скорости ограничения цепи. Можно отметить, что в присутствии AlEt<sub>2</sub>Cl активные центры характеризуются более высокими константами роста полимерной цепи. По-видимому, это связано с формированием на поверхности графита поляризованных комплексов с участием AlEt<sub>2</sub>Cl.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Soga K. // Makromol. Chem. 1988. V. 189. № 12. S. 2830.
2. Wilson K.V., Dange D.K., Heller J.P., Lien C. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. № 6. P. 5373.

3. Natta J. // Angew. Chem. 1956. B. 68. № 12. S. 393.
4. Bodin E.E. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 80. № 23. P. 6549.
5. Даль В.В., Кренцель Б.Ф. // Нефтехимия. 1964. Т. 4. № 5. С. 741.
6. Галашина Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С., Ениколовов Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. Т. 3. С. 620.
7. Сухова Т.А., Белов Г.П., Дьячковский Ф.С. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 3. С. 669.
8. Матковский П.Е., Старцева Г.П., Козова Л.Ф., Мельников В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 9. С. 1886.
9. Sukhova T.A., Dyachkovski F.S. // 33 IUPAC Intern. Symp. on Macromolecules. Montreal, Canada, 1990. P. 2.10.5.
10. Chien J.C.W., Gong B.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. № 7. P. 1747.
11. Соловьев М.И. Дис. ... д-ра хим. наук, Черноголовка: Институт химической физики РАН, 1993.
12. Чирков Н.Н., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. // Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.

## Polymerization of 1-Hexene and 1-Octene Using Graphite-Supported Catalysts

T. A. Sukhova and F. S. D'yachkovskii

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432, Russia

**Abstract**—The basic regularities of liquid-phase polymerization of 1-hexene and 1-octene initiated by TiCl<sub>4</sub> + AlR<sub>x</sub>Cl<sub>3-x</sub> catalytic systems supported on various carriers were studied. The graphite-supported catalytic systems in the presence of trialkylaluminum exhibit the highest activity. The rate of polymerization is proportional to the concentrations of the monomer and the catalyst. The specific rate of polymerization decreases with increasing concentration of titanium on the surface. The dependences of parameters of the process on temperature, the nature of the cocatalyst, and the Al/Ti ratio are determined. The activation energies of polymerization of 1-hexene and 1-octene are found to be 46.1 and 20.1 kJ/mol, respectively. The dependence of the molecular mass of polymers on monomer conversion is studied.