

УДК 541.64:547.313

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С α -ОЛЕФИНАМИ НА НАНЕСЕННЫХ ТИТАН-МАГНИЕВЫХ И ВАНАДИЙ-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 1997 г. В. А. Захаров, Л. Г. Ечевская

Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5

Поступила в редакцию 12.07.96 г.
Принята в печать 12.02.97 г.

Изучена сополимеризация этилена с высшими α -олефинами на новых модификациях высокоактивных нанесенных титан-магниевых и ванадий-магниевых катализаторов. Найдено, что реакционная способность линейных α -олефинов в сополимеризации с этиленом уменьшается в ряду пропилен > бутен-1 > гексен-1 > октен-1. Реакционная способность разветвленных α -олефинов определяется положением заместителя относительно двойной связи и длиной цепи ответвления и уменьшается в ряду 4-метилпентен-1 > 3-метилбутен-1 > 3-метилпентен-1. Получены данные о высокой относительной активности 2-норборнена в сополимеризации с этиленом, близкой к линейному α -олефину (гексену-1). Для всех изученных сомономеров ванадий-магниевый катализатор имеет более высокую сополимеризующую способность по сравнению с титан-магниевым. Получены данные о влиянии температуры полимеризации в области 40–70°C на константу сополимеризации этилена r_1 . Отмечен эффект резкого сокращения начального периода ускорения реакции и появление максимума активности на кинетических кривых при сополимеризации этилена с α -олефинами.

Сополимеризация этилена с α -олефинами на высокоактивных катализаторах различного состава активно исследуют в последние годы [1–6]. Ранее нами была изучена сополимеризация этилена с α -олефинами на нанесенных титан-магниевых (ТМК) и ванадий-магниевых (ВМК) катализаторах: определены константы сополимеризации этилена с пропиленом, бутеном-1, гексеном-1 [1] и 3-метилбутеном-1 [5], а также получены данные по влиянию состава нанесенных катализаторов на микроструктуру и композиционную неоднородность сополимеров этилена с пропиленом [4, 6].

Настоящая работа посвящена изучению сополимеризации этилена с α -олефинами различного строения: октеном-1, 4-метилпентеном-1, 3-метилпентеном-1 и норборненом на новых модификациях ТМК и ВМК; кроме того, здесь приведены дополнительные данные по сополимеризации этилена с гексеном-1 на новых образцах ТМК и ВМК при различных температурах полимеризации. Эти данные в сочетании с ранее опубликованными результатами для пропилена, бутена-1, гексена-1 и 3-метилбутена-1 [1, 5] позволяют проанализировать влияние строения мономеров на реакционную способность в широком ряду линейных и разветвленных α -олефинов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанесенные ТМК и ВМК готовили по методу [7] взаимодействием $TiCl_4$ или VCl_4 с носителем, получаемым хлорированием магнийорганического

соединения. Катализаторы содержат Ti или V в количестве 2–2.5 мас. % и модифицирующую добавку – дизоамиловый эфир (3–6 мас. %). Катализаторы имеют узкое распределение частиц по размеру со средним размером частиц в области 20–40 мкм.

Сополимеризацию этилена с α -олефинами проводили согласно работам [1, 5] в стальном автоклаве объемом 0.7 л в среде гексана при интенсивном перемешивании, постоянном давлении, температуре 40–80°C в присутствии водорода для регулирования ММ полимера; концентрация катализатора составляла 0.04–0.14 г/л; в качестве сокатализатора использовали триизобутилалюминий с концентрацией 5 ммоль $Al(iBu)_3$ /л. 2-Норборнен использовали в виде раствора в гексане с концентрацией 0.45 г/мл. α -Олефины вводили в автоклав однократно в начале опыта. Время сополимеризации (выход сополимера) ограничивали таким образом, чтобы изменение концентрации α -олефина в реакционной среде не превышало 10–15%. Давление в процессе полимеризации поддерживали постоянным за счет непрерывной подачи этилена в реагент.

Состав сополимеров этилена с гексеном-1, октено-1, 4-метилпентеном-1 и 3-метилпентеном-1 определяли методом ИК-спектроскопии согласно [8–10]. Сополимеры этилена с норборненом анализировали методом спектроскопии ЯМР ^{13}C , согласно работе [11].

¹ Данные о составе сополимеров этилена с 3-метилпентеном-1 получены Б.Н. Бобровым в ИНХС РАН, Москва.

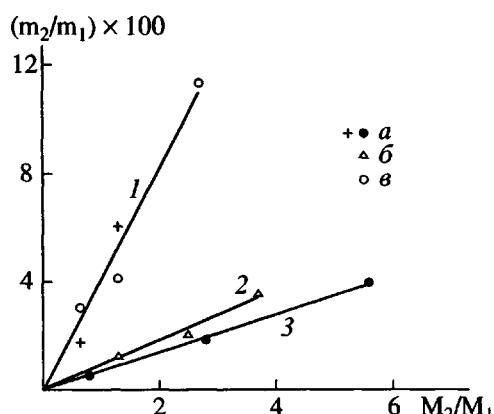


Рис. 2. Сополимеризация этилена M_1 с гексеном-1 на BMK (1) и TMK (2, 3) при 40 (а), 70 (б) и 80°C (в).

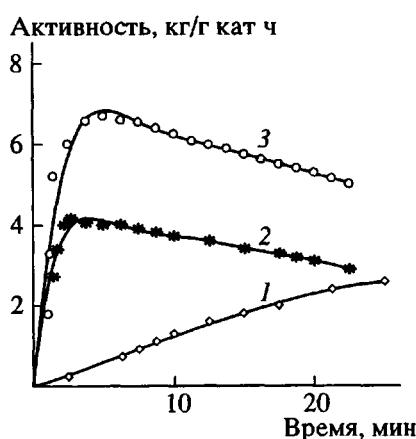


Рис. 3. Кинетические кривые гомополимеризации этилена (1) и его сополимеризации с октеном-1 (2, 3) на ТМК. Давление этилена 2 ати, $T = 70^\circ\text{C}$, концентрация октена-1 в гексане 0.8 (2) и 1.2 моль/л (3).



Рис. 4. Кинетические кривые гомополимеризации этилена (1) и его сополимеризации с норборненом (2, 3) на BMK. Давление этилена 3.5 ати, водорода 0.5 ати, $T = 80^\circ\text{C}$, концентрация норборнена 16 (2) и 36 г/л (3).

период ускорения реакции и после достижения максимальной активности наблюдается некоторое понижение активности (рис. 3). Вследствие этого эффект увеличения активности (выхода полимера) особенно резко проявляется при коротком времени полимеризации (в наших опытах менее 30 мин) и менее заметен при более длительном времени полимеризации. Рост активности нанесенных катализаторов при сополимеризации этилена с α -олефинами отмечался ранее во многих работах [1–4, 13]. Причины этого явления широко обсуждаются в литературе и связываются как правило с увеличением числа центров роста при сополимеризации либо с влиянием диффузионных явлений; при этом предполагают, что при повышении содержания аморфной фазы в сополимерах облегчается доступ мономеров через полимерную пленку к активным центрам катализатора [2, 13]. По нашему мнению, одной из причин увеличения активности катализаторов при сополимеризации может быть рост концентрации сомономеров вблизи активного центра вследствие более высокой растворимости олефинов в полимере с пониженной (вследствие введения звеньев α -олефина) кристалличностью.

Особое место в ряду указанных сомономеров этилена занимает 2-норборнен. Данные по его сополимеризации с этиленом на BMK представлены на рис. 1 (прямая 1) и на рис. 4. При изучении сополимеризации этилена с норборненом использовали специальную модификацию высокодисперсного BMK (размер частиц 3–5 мкм, содержание V 1.5 мас. %), приготовленного по методу [14]. Этот катализатор характеризуется высокой начальной активностью и заметным понижением активности со временем полимеризации (рис. 4, кривая 1). Видно, что введение норборнена практически не влияет на активность BMK (рис. 4). Величина r_1 , рассчитанная нами на основе экспериментальных данных (рис. 1) по уравнению (1), составляет 22. Относительная активность норборнена при его сополимеризации с этиленом на BMK достаточно высока и близка к относительной активности гексена-1 (таблица).

В литературе отсутствуют данные по сополимеризации этилена с норборненом на нанесенных катализаторах циглеровского типа. Однако в последнее время появился ряд работ по изучению сополимеризации этилена с циклоолефинами на нанесенных металлоценовых катализаторах [11, 15]. Так, в работе [15] наблюдали резкое падение активности катализатора $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (Ind – инденил, MAO – метилалюмоксан) с ростом концентрации норборнена в реакционной среде; авторы связывают этот эффект с образованием достаточно стабильных π -комплексов норборнена с активными центрами металлоценовых катализаторов. В работе [11] отмечена очень высокая относительная активность норборнена при

сополимеризации с этиленом на катализитической системе $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (IndH_4 – тетрагидроинденил) ($r_1 = 1.5\text{--}3.2$). Реакционная способность норборнена на этом катализаторе даже выше, чем пропилена ($r_1 = 6.6$) [11]. Высокая относительная активность норборнена отмечена и в работе [15] при изучении сополимеризации этилена с норборненом на катализаторе $\text{MeSi}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ($r_1 = 3.7$ при 0°C и 4.2 при температуре полимеризации 25°C).

Авторы выражают благодарность С.А. Сергееву, Т. Б. Микенас за предоставление образцов катализаторов, А.В. Головину за снятие спектров ЯМР ^{13}C сополимеров этилена с 2-норборненом и М.В. Перковец за помощь в проведении эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yechevskaya L.G., Zakharov V.A., Bukatov G.D.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 34. № 1. P. 99.
2. *Soga K., Yanagihara H., Lee D.* // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 5. S. 995.
3. *Иванчев С.С., Крыжановский А.В., Гапон И.И., Пономарева Е.Л.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 4. С. 264.
4. *Bukatov G.D., Echevskaya L.G., Zakharov V.A.* // Transition Metals and Organometallics as Catalyst or Olefin Polymerization / Ed. by Kaminsky W., Sinn H. Berlin; Heidelberg, 1988. P. 101.
5. *Бобров Б.Н., Ечевская Л.Г., Клейнер В.И., Захаров В.А., Кренцель Б.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 6. С. 457.
6. *Zakharov V.A., Yechevskaya L.G., Bukatov G.D.* // Makromol. Chem. 1991. B. 192. № 12. S. 2865.
7. *Захаров В.А., Махтарилик С.И., Сергеев С.А. и др.* Заявка 94022210 с приоритетом от 20.06.93 // Б.И. 1996. № 2.
8. *Гольденберг А.Л.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1973. Т. 19. С. 510.
9. *Shirayama K., Kita S.-I., Watabe H.* // Makromol. Chem. 1972. B. 151. S. 97.
10. *Ходжаева В.Л., Гусейнов Е.Л., Клейнер В.И., Закин В.Г., Кренцель Б.А., Бобров Б.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 598.
11. *Kaminsky W., Bark A., Arnd M.* // Macromol. Symp. 1991. V. 47. P. 83.
12. *Баулин А.А., Родионов А.Г., Иванчев С.С., Гольденберг А.Л., Асиновская П.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 4. С. 262.
13. *Гульцева Н.М., Ушакова Т.М., Аладышев А.М., Распопов Л.Н., Мешкова И.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1074.
14. Пат. 2047355 Россия // Б.И. 1995. № 31.
15. *Herfert N., Montag P., Fink G.* // Makromol. Chem. 1993. B. 194. № 11. S. 3167.

Kinetics of Copolymerization of Ethylene with α -Olefins Initiated by Supported Titanium–Magnesium and Vanadium–Magnesium Catalysts

V. A. Zakharov and L. G. Echevskaya

*Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Lavrent'eva 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

Copolymerization of ethylene with higher α -olefins initiated by new modifications of highly active supported titanium–magnesium and vanadium–magnesium catalysts was studied. It was established that the reactivities of linear α -olefins in the copolymerization with ethylene decrease in the sequence propylene > 1-butene > 1-hexene > 1-octene. The reactivities of branched α -olefins are determined by the position of a substituent with respect to the double bond and the length of chain branching and the decrease in the sequence 4-methyl-1-pentene > 3-methyl-1-butene > 3-methyl-1-pentene. The data on high relative reactivity of 2-norbornene in copolymerization with ethylene, which is close to that of linear α -olefin (1-hexene), were obtained. For all the studied comonomers, the vanadium–magnesium catalyst shows higher activity in copolymerization than the titanium–magnesium catalyst. It was shown that, in the range 40–70°C, the temperature of polymerization affects the reactivity ratio of ethylene r_1 . In the copolymerization of ethylene with α -olefins, the initial acceleration period sharply decreases, and the maximum activity is observed on the kinetic curves.