

УДК 541.64:547.313.2

## ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ РАЗВЕТВЛЕННЫХ $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ В СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ЭТИЛЕНОМ НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА–НАТТА

© 2001 г. В. И. Клейнер\*, Б. Н. Бобров\*\*, Б. А. Кренцель\*

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

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

Поступила в редакцию 21.11.2000 г.  
Принята в печать 27.12.2000 г.

Для ряда разветвленных  $\alpha$ -олефинов определены значения констант сополимеризации с этиленом на катализаторах Циглера–Натта. Проведена оценка относительной сополимеризующей способности катализаторов в зависимости от их природы. Подтверждена возможность использования упрощенного уравнения состава сополимера для оценки относительной реакционной способности сомономеров с сильно отличающейся реакционной способностью. Предположения о структуре сополимеров, высказанные на основе анализа констант сополимеризации, хорошо согласуются с данными, полученными с использованием независимых физико-химических методов исследования полимеров.

Особенностью процесса сополимеризации двух мономеров  $M_1$  и  $M_2$  является наличие корреляции состава сополимера с составом реакционной смеси, обусловленной избирательной реакционной способностью макроиона по отношению к каждому из мономеров. Уравнение Майо–Льюиса связывает средний состав сополимера с составом реакционной смеси

$$m_1/m_2 = (M_1/M_2)(r_1 M_1 + M_2)/(r_2 M_2 + M_1), \quad (1)$$

где  $m_1$ ,  $m_2$  – содержание сомономерных звеньев в сополимере;  $M_1$ ,  $M_2$  – содержание соответствующих сомономеров в реакционной смеси;  $r_1$ ,  $r_2$  – константы сополимеризации, характеризующие относительные активности сомономеров.

Однако в целом ряде случаев применение уравнения (1) при катализической сополимеризации ограничено [1]. В частности, полицентровость катализаторов Циглера–Натта, изменение природы активных центров (АЦ) во времени и при взаимодействии с сомономером, вероятность вторичного внедрения (инверсии) звеньев сомономеров, наличие диффузионных затруднений, а

также стадии предварительной координации мономера на атоме переходного металла, предшествующей присоединению мономера к АЦ [1–3], придают расчетам констант сополимеризации на основании данных о среднем составе сополимеров формальный характер. Константы сополимеризации в этом случае не являются вполне корректными количественными параметрами, позволяющими объяснить тонкие эффекты, наблюдаемые при сополимеризации, а представляют собой лишь некоторые брутто-характеристики процесса.

В качестве основного критерия применимости уравнения состава сополимера (1) предложено использовать значения величины погрешности при определении  $r_1$  и  $r_2$  [4]. Если погрешность  $\Delta r_1$  не превышает 20%, можно описывать процесс сополимеризации этилена, в частности с пропиленом, на нанесенных циглеровских катализаторах, уравнением состава сополимера. При этом выражение (1) позволяет (по крайней мере качественно) интерпретировать результаты, полученные при изучении сополимеризации [1].

Важным условием корректности определения констант сополимеризации при использовании дифференциальных методов расчета, основанных на

E-mail: vikl@ips.ac.ru (Клейнер Владимир Илларионович).

различным образом реализуемых способах линеаризации уравнения состава Майо–Льюиса, является низкая степень превращения сомономеров, обеспечивающая постоянство состава реакционной смеси. На практике ограничиваются степенями превращения сомономеров не более 5%.

Изложенные выше положения были учтены нами при попытке оценить относительную реакционную способность высших разветвленных  $\alpha$ -олефинов в сополимеризации с этиленом на катализаторах, содержащих соединения металлов переменной валентности. При этом варьировалась природа сомономера, металла АЦ катализатора, а также, очевидно, состояние последнего в зависимости от типа применяемого катализатора (массивный или нанесенный).

Изученные сополимеры представляют интерес как объекты сугубо исследовательской практики, так и в качестве аналогов линейного ПЭ низкой и средней плотности – промышленно освоенного крупнотоннажного конструкционного материала.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Относительную реакционную способность разветвленных  $\alpha$ -олефинов (3-метилбутена-1, 3-метилпентена-1, 3-этилпентена-1, винилциклогексана – МБ, МП, ЭП, ВЦГ соответственно) в сополимеризации с этиленом на титансодержащих  $TiCl_4$ , титан-магниевых (ТМК)  $TiCl_4/MgCl_2$  [5] и ванадий-магниевых (ВМК)  $VOCl_3/MgCl_2$  [6] катализаторах Циглера–Натта в суспензионном и газофазном режимах [7, 8] оценивали с помощью дифференциальных методов на основании результатов ИК-спектрального анализа сополимеров [7, 9].

Сополимеризацию этилена с разветвленными  $\alpha$ -олефинами проводили в металлическом автоклаве емкостью 1 л с перемешивающим устройством в суспензионном режиме в среде инертного разбавителя – н-гексана при 70°C на ТМК и ВМК при постоянном давлении этилена 0.4 и 0.8 МПа соответственно в присутствии регулятора ММ – водорода от 2.5 до 20 об. % и триизобутилалюминия в качестве сокатализатора. Концентрация титана в реакционной среде  $1.8 \times 10^{-5}$  моль/л, мольное отношение Al : Ti = 330, концентрация ванадия  $(1.85\text{--}2.65) \times 10^{-5}$  моль/л, мольное отношение Al : V = 226–324.

Газофазную сополимеризацию этилена с МБ осуществляли без разбавителя на ТМК в присутствии триэтилалюминия и 9–16 об. % водорода при 80°C и постоянном давлении этилена 0.5 МПа, концентрации титана в реакционной среде  $(3.5\text{--}6.5) \times 10^{-6}$  моль/л и мольном отношении Al : Ti = 60–110.

Исходные вещества (разбавители, растворители, сомономеры, этилен, водород, аргон) очищали, согласно известным методикам, обеспечивающим выполнение требований, предъявляемых к веществам при работе с комплексными металлоорганическими катализаторами.

Методика получения сополимеров [8] предполагает соблюдение стационарности протекания полимеризационного процесса по концентрациям сомономеров путем постоянной, по мере израсходования, подпитки системы более реакционноспособным сомономером – этиленом. При этом степень превращения второго сомономера (МБ, ВЦГ, ЭП и МП) в силу низкой реакционной способности разветвленных  $\alpha$ -олефинов данного ряда не превышала 5%.

Таким образом, в полимеризационной системе формально достигается состояние, соответствующее нулевым степеням превращения сомономеров в реакционной среде в момент времени  $t$ :

$$dM_1/dt \approx dM_2/dt \approx 0 \quad (2)$$

Соблюдение условия стационарности по концентрациям сомономеров в реакционной среде позволило для оценки относительной реакционной способности высших  $\alpha$ -олефинов в сополимеризации с этиленом использовать дифференциальные методы Файнемана–Росса и Келена–Тюдеша [10].

Однако для получения достоверных результатов расчета констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  необходим анализ данных для сополимеров широкого спектра составов, что особенно важно при низких значениях  $r_2$ . Вместе с этим при сополимеризации этилена с разветвленными  $\alpha$ -олефинами изучаемого ряда возможно получение сополимеров с содержанием звеньев разветвленного олефина до 5 мол. % [11]. Сополимеризующая способность катализитических систем снижается при переходе от катализаторов Циглера–Натта первого поколения к высокоактивным нанесенным катализаторам типа ВМК и ТМК [4, 11, 12].

В случае получения сополимеров с низким содержанием высшего  $\alpha$ -олефина допустимо для анализа сополимеризующей способности катализитических систем и оценки реакционной способно-

**Таблица 1.** Зависимость состава сополимера этилена с МБ от состава сомономерной смеси

Катализатор	$M_2/M_1$	$m_2/m_1$
TMK*	2.59	0.004
	5.00	0.009
	5.17	0.010
	10.17	0.020
BMK*	1.29	0.008
	2.59	0.022
	3.79	0.026
	6.29	0.048
TMK-ГФ**	0.14	0.007
	0.24	0.011
	0.27	0.017
	0.35	0.025

\* 343 К, *n*-гексан,  $Al(i-C_4H_9)_3$ .\*\* 353 К, без растворителя,  $Al(C_2H_5)_3$ . ГФ – газовая фаза.

сти олефинов использование уравнения сополимеризации, приведенного к виду [13–15]

$$m_2/m_1 = (1/r_1)(M_2/M_1) \quad (3)$$

В этом случае исходят из предположения, что  $r_1 \gg r_2$  и  $r_2 \rightarrow 0$ .

Расчеты констант сополимеризации проводили с помощью прикладной программы Simple for-

mula версии 1.5 (аппроксимация – минимизация среднеквадратичного отклонения).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Относительная реакционная способность 3-метилбутена-1 в сополимеризации с этиленом*

Оценка относительной реакционной способности сомономеров основывалась на анализе зависимости состава сополимера от состава сомономерной смеси (табл. 1) в соответствии с уравнением (1). Для расчетов констант сополимеризации были применены дифференциальные методы Файнемана–Росса, Келена–Тюдеша и упрощенное уравнение состава сополимера (3). Численное решение соответствующих линейных уравнений с привлечением метода наименьших квадратов позволило получить ряд значений констант сополимеризации и оценить погрешности проведенных расчетов (табл. 2).

Анализ полученных результатов позволяет предположить, что природа катализатора, как и режим проведения процесса, существенным образом могут влиять на селективность сополимеризации по отношению к сомономерам. Однако следует принимать во внимание, что расчет констант сополимеризации в газовой фазе, основанный на анализе зависимости среднего состава сополимера от состава газовой фазы реактора, носит заведомо некорректный характер. Полученные в результате этих расчетов данные указывают на высокую (по сравнению с суспензионным режимом) селективность сополимеризации по отношению к высшему  $\alpha$ -олефину. В основе более корректного подхода лежит учет соотношения концентраций сомономеров в пленке полимера, покрывающего зерно катализатора, являющегося функцией соответствующих растворимостей в полимерах

**Таблица 2.** Константы сополимеризации этилена с МБ

Метод расчета	Катализатор	$r_1$	$r_2$
Упрощенный (уравнение (3))	TMK	$500 \pm 18$	–
	TMK-ГФ*	$15 \pm 2$	–
Файнемана–Росса	TMK	$723 \pm 69$	$0.057 \pm 0.028$
	TMK-ГФ*	$26 \pm 0.86$	$2.36 \pm 0.23$
Келена–Тюдеша	TMK	$672 \pm 206$	$0.041 \pm 0.024$
	TMK-ГФ*	$25 \pm 9$	$2.32 \pm 0.76$

\* Константы рассчитаны по данным о соотношении концентраций сомономеров в газовой фазе.

[16, 17]. Аналогичный подход необходим и для расчетов, касающихся процессов, протекающих в режиме супензии. Однако в этом случае, по сравнению с газофазной полимеризацией, соотношения концентраций сомономеров в полимере и в реакционной среде (углеводородном разбавителе) близки [16].

Отсутствие данных о сорбции полимером сомономеров в газовой фазе делает невозможной корректировку полученных результатов с целью уяснения истинной картины относительной реакционной способности этилена и МБ в этом режиме. Однако, если руководствоваться подходом, примененным для решения аналогичной задачи для пары этилен–бутен-1 [16], то в относительно корректном приближении, основанном на сопоставлении растворимостей этилена и МБ в гексане, можно предположить, что истинная картина относительной активности этих сомономеров в газофазном режиме сополимеризации близка к аналогичным данным, полученным для супензионного режима.

Низкая сополимеризующая способность ТМК не позволяет получать сополимеры этилена с МБ, содержащие более 3 мол. % звеньев высшего  $\alpha$ -олефина. Введение в качестве сомономера  $\alpha$ -олефинов более сложной структуры в концентрационном диапазоне, когда кинетика полимеризации этилена сохраняет свои специфические особенности и не наблюдается глобального ингибирования процесса, не привело к получению сополимеров этилена с ВЦГ, МП и ЭП при проведении процесса на ТМК.

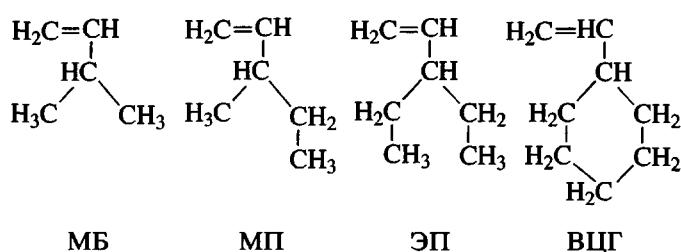
ВМК в супензионном режиме отличает более высокая сополимеризующая способность по сравнению с ТМК (табл. 1, 3), что открывает возможности больших вариаций сополимеров по составу и, возможно, свойствам.

Полученные результаты удовлетворительно согласуются с сообщениями [12, 18] о повышенной сополимеризующей способности нестереоспецифических каталитических систем. В сополимеризации этилена аспецифичность ВМК выражается в повышенной по сравнению с ТМК вероятностью внедрения инверсированных звеньев высшего  $\alpha$ -олефина (вторичного присоединения) [12]. Специфическая электронная конфигурация активных центров ВМК [3], обеспечивает высокую вероятность аномального присоединения звеньев высшего  $\alpha$ -олефина, что сопровождается меньшими стерическими затруднениями, чем в случае первичного внедрения.

Снижение стерических ограничений внедрения молекул высших  $\alpha$ -олефинов в случае использования ВМК (за счет вторичного внедрения) позволяет синтезировать сополимеры этилена с сомономерами более сложной, чем у МБ структурой, что невозможно в случае региоспецифического ТМК.

#### *Относительная реакционная способность высших разветвленных $\alpha$ -олефинов в сополимеризации с этиленом*

Анализ зависимостей составов сополимеров этилена с МБ, ВЦГ, ЭП и МП, полученных при использовании ВМК, от составов смесей и расчеты констант сополимеризации (табл. 3) позволили установить относительную реакционную способность высших разветвленных  $\alpha$ -олефинов в сополимеризации с этиленом. Как и при изучении кинетических особенностей сополимеризации [19], можно отметить отсутствие однозначных корреляций между активностью сомономера и ван-дер-ваальсовым объемом заместителя в  $\alpha$ -положении к двойной связи



В приведенных структурных формулах сомономеров ван-дер-ваальсовые объемы заместителей равны 34.12 (МБ), 44.35 (МП), 54.58 (ЭП) и 56.80 см<sup>3</sup>/моль (ВЦГ). В то же время соотношение

активностей сомономеров меняется в ряду 4 (МБ) : 2.5 (ВЦГ) : 1.3 (ЭП) : 1.0 (МП).

Проведение процесса на классической циглеровской системе TiCl<sub>4</sub> + Al(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> в нестационар-

**Таблица 3.** Константы сополимеризации этилена с разветвленными  $\alpha$ -олефинами при полимеризации на ВМК

Метод расчета	Сомономер	$r_1$	$r_2$
Упрощенный (уравнение (3))	МБ	132 + 4	—
	ВЦГ	235 + 77	—
	ЭП	426 + 113	—
	МП	533 + 60	—
Файнемана–Росса	МБ	171 + 1	0.051 + 0.014
	ВЦГ	333 + 44	0.17 + 0.07
	ЭП	536 + 47	0.09 + 0.04
	МП	552 + 53	0.01 + 0.03
Келена–Тюдеша	МБ	170 ± 21	0.058 ± 0.017
	ВЦГ	333 ± 105	0.177 ± 0.056
	ЭП	537 ± 43	0.098 ± 0.012
	МП	541 ± 177	0.005 ± 0.029

ном по концентрациям сомономеров режиме не позволяет получить даже ориентировочные значения констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$ . Однако анализ составов реакционных смесей в начальный момент сополимеризации и средних составов сополимеров (табл. 4) дает возможность оценить численные значения угловых коэффициентов линейных участков этих зависимостей, которые в первом приближении могут в соответствии с уравнением (3) рассматриваться как величины, пропорциональные  $1/r_i$ . Таким путем было установлено, что значения активности изучаемых сомономеров в сополимеризации с этиленом в данных условиях соотносятся как 5.2 (ВЦГ) : 3.1 (МБ) : 1.5 (ЭП) : 1.0 (МП).

Анализ полученных значений констант сополимеризации и соответствующих погрешностей (табл. 2, 3) показывает, что для расчета констант сополимеризации на основании данных о составах с низким содержанием второго сомономера наиболее целесообразно использовать упрощенный метод (по частному уравнению состава). В основе такого расчета лежит предположение о том, что  $r_2 \rightarrow 0$ , справедливое в рассматриваемом случае. Использование дифференциальных методов Файнемана–Росса и Келена–Тюдеша показало, что при расчете константы  $r_2$  на основании результатов анализа сополимеров ограниченного состава численное значение этой величины

**Таблица 4.** Зависимость состава сополимеров этилена с МБ, МП, ЭП, ВЦГ от начального состава реакционной смеси\*

Сомономер	$M_2/M_1$	$(m_2/m_1) \times 10^2$
МБ	0.09	0.81
	0.18	1.01
	0.041	1.42
	0.81	3.73
	1.22	8.46
	1.63	13.12
	0.98	2.04
	1.18	3.31
	1.48	3.73
	1.97	3.82
ЭП	0.20	1.50
	0.30	2.04
	0.39	2.25
	0.59	2.35
	0.98	4.28
	1.48	4.71
	1.97	6.95
	2.95	12.74
	3.94	16.28
	0.09	1.01
ВЦГ	0.24	2.04
	0.39	4.06
	0.79	9.29
	0.84	12.11
	1.45	19.76
	1.97	25.79

\*  $TiCl_4 + Al(i-C_4H_9)_3$ ;  $n$ -гептан; 343 К; начальное давление этилена 0.7 МПа.

сопоставимо с ошибкой определения и потому вряд ли корректно, особенно для наименее активных сомономеров.

Относительная оценка численных значений констант  $r_1$  и  $r_2$  для супензионной сополимеризации на ТМК и ВМК показывает, что во всех случаях  $r_1 \gg 1$ ,  $r_2 < 1$ ,  $r_1 r_2 > 1$ ,  $r_2 \rightarrow 0$ . Допущение, что  $r_2 \approx \Delta r$  достаточно корректно. Это позволяет предположить, что полученные сополимеры представляют собой продукты, состоящие из макромолекул со статистическим распределением отдельных звеньев разветвленного  $\alpha$ -олефина и ПЭ-блоков.

Такое предположение было подтверждено экспериментально при изучении структуры сополимеров методом пиролитической хромато-масс-спектрометрии с использованием модельных объектов, полученных в стационарных и нестационарных условиях, и с учетом данных ИК-спектроскопии [20–25].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чирков Н.М., Матковский П.Е. Сополимеризация на комплексных катализаторах. М.: Наука, 1974.
2. Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
3. Веселовская Е.В., Северова Н.Н., Дунтов Ф.И., Голосов А.П., Караваев А.Н., Гольденберг А.Л., Крейцер Т.В., Бухгалтер В.И. Сополимеры этилена. Л.: Химия, 1983.
4. Баулин А.А., Иванчев С.С., Родионова А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1486.
5. Захаров В.А., Махтаруллин С.И., Ермаков Ю.И., Никитин В.Е. А. с. 726702 СССР // Б. И. 1981. № 29. С. 268.
6. Микенас Т.Б., Захаров В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 7. С. 483.
7. 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.
8. Бобров Б.Н., Ечевская Л.Г., Клейнер В.И., Захаров В.А., Кренцель Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1990, Т. 32. № 6. С. 457.
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. Soga K., Yanagihara H., Lee D.-H. // Makromol. Chem. 1989. В. 190. № 1. С. 37.
11. Родионов А.Г., Баулин А.А., Хачатуров А.С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1075.
12. Yechevskaya L.G., Bukatov G.D., Zakharov V.A. // Makromol. Chem. 1987. В. 188. № 11. С. 2573.
13. Böhm L.L. // J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. № 1. P. 279.
14. Echevskaya L.G., Zakharov V.A., Bukatov G.D. // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 34. № 1. P. 99.
15. Nowlin T.E., Kissin Y.V., Wagner K.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. № 3. P. 755.
16. Zakharov V.A., Yechevskaya L.G., Bukatov G.D. // Makromol. Chem. 1989. В. 190. № 3. С. 559.
17. Hutchinson R.A., Ray W.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 41. № 1/2. P. 51.
18. Soga K., Uozumi T., Lee D. // Abstrs. 33 IUPAC Int. Symp. Macromol. Montreal, 1990. P. 616.
19. Бобров Б.Н., Ечевская Л.Г., Клейнер В.И., Захаров В.А., Артамонова С.Д., Кренцель Б.А. // Тез. докл. 5 Отраслевого совещ. "Проблемы и перспективы развития производственного объединения "Томский нефтехимический комбинат". Томск, 1991. С. 31.
20. Марданов Р.Г., Заикин В.Г., Клейнер В.И., Бобров Б.Н., Кренцель Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 6. С. 73.
21. Марданов Р.Г., Заикин В.Г., Бобров Б.Н., Клейнер В.И., Кренцель Б.А. // Тез. докл. 7 Отраслевого совещ. "Проблемы и перспективы развития производственного объединения "Томский нефтехимический комбинат". Томск, 1993. С. 7.
22. Zaikin V.G., Mardanov R.G., Kleiner V.I., Krentsel B.A., Bobrov B.N. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 1993. V. 26. P. 185.
23. Бобров Б.Н. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: Казанский гос. техн. ун-т, 1994.
24. Ходжаева В.Л., Заикин В.Г., Клейнер В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 1. С. 129.
25. Krentsel B.A., Kissin Y.V., Kleiner V.I., Stotskay L.L. Polymer and Copolymers of Higher  $\alpha$ -Olefins. Munich; Vienna; New York: Hanser; Cincinnati: Hanser/Gardner, 1997.

## Relative Reactivities of Branched $\alpha$ -Olefins in Ethylene Copolymerization with Ziegler–Natta Catalysts

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 Technological University,  
ul. Karla Markska 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia*

**Abstract**—For a series of branched  $\alpha$ -olefins, the reactivity ratios in copolymerization with ethylene initiated by Ziegler–Natta catalysts were determined. The relative copolymerizing ability of the used catalysts as dependent on their nature was estimated. It was shown that the simplified copolymer composition equation may be employed to evaluate the relative reactivities of comonomers which significantly differ in this parameter. Suggestions about the structure of copolymers based on the values of reactivity ratios agree well with the data obtained for the synthesized polymers by independent physicochemical methods.