

ИТОГОВЫЙ ОТЧЕТ

По конкурсу молодежных поисковых проектов

«Изучение молекулярной структуры полимеров, полученных на нанесенных титанмагниевого катализаторах, содержащих соединения титана в различных степенях окисления»

Трегубов Андрей Александрович, Николаева Марина Игоревна

Введение

В настоящее время большая часть полиолефинов (полипропилена, полиэтилена и сополимеров этилена с α -олефинами) производится с использованием высокоактивных катализаторов Циглера-Натта, содержащих в своем составе хлориды титана, нанесенные на магнийсодержащий носитель (нанесенные титанмагниевого катализаторы (ТМК)), в сочетании с алюминийорганическим сокатализатором (АОС).

Эти катализаторы интенсивно исследуются и совершенствуются в течение многих лет. Однако до сих пор вопросы, касающиеся установления связи между составом этих многокомпонентных и полицентровых катализаторов и их каталитическими свойствами (в частности, молекулярной структурой получаемых полимеров) остаются нерешенными [1]. Это затрудняет поиск методов, позволяющих более эффективно и в более широких пределах регулировать молекулярную структуру полимеров.

При производстве полиэтилена (ПЭ) и сополимеров этилена с α -олефинами с использованием нанесенных ТМК наиболее важными задачами являются поиск методов регулирования молекулярно-массового распределения (ММР) полиэтилена и сополимеров, состава и композиционной однородности сополимеров этилена с α -олефинами. Во многих работах [2] предполагается, что одной из причин широкого ММР этих полимеров и композиционной неоднородности сополимеров, получаемых на этих полицентровых катализаторах, является образование активных центров, содержащих соединения титана в различных степенях окисления.

Однако надежные экспериментальные данные по этому вопросу отсутствуют. Мы полагаем, что такие данные могут быть получены при исследовании молекулярной структуры ПЭ и сополимеров получаемых с использованием специальных модификаций ТМК, содержащих в качестве активных компонентов соединения титана в различных степенях окисления (Ti(II), Ti(III), Ti(IV)).

Цель работы

Изучить взаимосвязь между составом ТМК на основе соединений титана в различном валентном состоянии и структурой, молекулярно-массовым распределением (ММР) и композиционной неоднородностью получаемых полиолефинов.

Основные задачи

- 1) Синтез высокоактивных титанмагниевого катализаторов, содержащих в составе активного компонента соединения титана в различных степенях окисления (Ti(II), Ti(III), Ti(IV)) и охарактеризовать поверхностные соединения титана в этих катализаторах.
- 2) Изучить молекулярные характеристики (ММР, состав, структуру полиэтилена (ПЭ) и сополимеров этилена с α -олефинами, полученных на высокоактивных нанесенных титанмагниевого катализаторах (ТМК) с различным содержанием и степенью окисления титана (Ti(II), Ti(III), Ti(IV)) в составе ТМК на ММР ПЭ и сополимеров этилена с гексеном-1.
- 3) Оценить сополимеризующую способность ТМК на основе соединений титана в различных степенях окисления в реакции сополимеризации этилена с α -олефинами.
- 4) Изучить композиционную однородность полученных сополимеров этилена с α -олефинами.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

1. Синтезировать растворимые соединения титана в различных валентных состояниях.
2. С использованием полученных соединений синтезировать ТМК.
3. Получить образцы сополимеров этилена с гексеном-1 с использованием ТМК на основе различных соединений титана (Ti(II), Ti(III), Ti(IV)).
4. Проанализировать полученные образцы методами гелепроникающей хроматографии (ГПХ), C^{13} -ЯМР- и ИК-спектроскопии, определить состав сополимеров этилена с гексеном-1.
5. Расфракционировать полученные образцы сополимеров этилена с гексеном-1 на узкие фракции по молекулярной массе или композиционной неоднородности, с последующим анализом каждой фракции методами гелепроникающей хроматографии, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

С помощью теоретического разложения кривых ММР [3] полимеров определить количество типов активных центров, параметры, влияющие на характер распределения, и сформулировать представления о природе

активных центров различного типа, образующихся в имеющихся катализаторах

Степень выполнения поставленных задач

1. Синтезированы растворимые соединения титана в различных валентных состояниях.
2. С использованием полученных соединений были синтезированы ТМК.
3. Методом ЭПР было изучено состояние титана в катализаторах, получаемых с использованием растворимых соединений титана в различных степенях окисления.
4. Проведены испытания полученных ТМК в гомополимеризации этилена. Полученные образцы полимеров были проанализированы методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ).
5. Осуществлен синтез образцов сополимеров этилена с гексен-1 и их последующий анализ методами ГПХ, C^{13} -ЯМР, ИК-спектроскопии. Определен ММР и состав сополимеров.
6. Расфракционированы образцы сополимеров этилена с гексен-1 по узким фракциям по молекулярной массе. Проведен анализ каждой фракции методами гелепроникающей хроматографии, ИК- и ЯМР-спектроскопии.
7. С помощью теоретического разложения кривых ММР полимеров определены количество типов активных центров и параметры, влияющие на характер распределения.

Результаты и обсуждение

В рамках данной работы были синтезированы растворимые соединения титана в различном валентном состоянии. Комплекс двухвалентного титана состава $[\eta^6\text{-BenzeneTiAl}_2\text{Cl}_8]$ был синтезирован согласно [5] путем восстановления четыреххлористого титана металлическим алюминием в присутствии AlCl_3 . Растворимый комплекс треххлористого титана с дибутиловым эфиром был получен в соответствии с [6] путем восстановления TiCl_4 водородом в среде 1,2-дихлорэтана в присутствии дибутилового эфира (DBE) с помощью катализатора (Pd/C (4% Pd)). Катализаторы готовились методом нанесения предварительно синтезированного растворимого соединения титана ($[\eta^6\text{-BenzeneTiAl}_2\text{Cl}_8]$, $\text{TiCl}_3 \cdot \text{DBE}$, TiCl_4) на высокодисперсный хлорид магния, получаемого по [7]. Были синтезированы и исследованы следующие катализаторы:

- 1) Катализатор ТМК-1, получаемый нанесением четыреххлористого титана на магнийхлоридный носитель.

- 2) Катализатор ТМК-2, получаемый нанесением растворимого комплекса треххлористого титана состава $TiCl_3 \cdot nDBE$ в 1,2-дихлорэтано на магниихлоридный носитель.
- 3) Катализатор ТМК-3, получаемый нанесением растворимого комплекса двухвалентного титана состава $[\eta^6-AreneTiAl_2Cl_8]$ на магниихлоридный носитель.
- 4) Катализатор ТМК-4, получаемый обработкой катализатора ТМК-3 пятифтористым хлорбензолом. Такая обработка в соответствии с [8] позволяет селективно окислить ионы Ti^{2+} в ионы Ti^{3+} с сохранением состава соединения титана.

Содержание титана в полученных катализаторах составляет 1,5 вес %.

Состояние титана в нанесенных катализаторах по данным ЭПР

Известно, что в спектрах ЭПР катализаторов Циглеровского типа наблюдается очень небольшая часть титана. Ненаблюдаемыми в спектрах ЭПР формами титана являются: Ti^{4+} , который диамагнитен, ассоциаты $TiCl_3$, для которых отсутствует резонанс из-за сильного обменного взаимодействия, и Ti^{2+} , который имеет широкие сигналы при очень гелиевых температурах. Поэтому в данной работе были использованы специальные приемы оценки количества различных форм титана не наблюдаемых в спектрах ЭПР, детально описанные в [8]. Для разрушения ассоциатов $TiCl_3$ до изолированных ионов использовали обработку образца пиридином, при этом происходит увеличение интенсивности спектра, что позволяет оценить количество ненаблюдаемых в спектре ЭПР $Ti(III)$. Для оценки количества двухвалентного титана проводилась обработка образца пентафторхлорбензолом (C_6F_5Cl), который способен селективно окислять $Ti(II)$ в $Ti(III)$.

Катализатор ТМК-1 ($TiCl_4/MgCl_2$)

После взаимодействия нанесенного катализатора ТМК-1 ($TiCl_4/MgCl_2$) с ТИБА ($Al/Ti = 15$ при 293К) в спектре ЭПР (Рис. 1.1) при 77 К наблюдаются два сигнала с параметрами $g_{\perp}^1 = 1,984$ и $g_{\perp}^2 = 1,966$. Значение g_{\parallel} для обоих сигналов приблизительно соответствует 1,79. Количество наблюдаемых в спектре ЭПР ионов Ti^{3+} в этих условиях составляет около 7% от общего содержания титана в образце. При обработке этого образца пиридином ($Py/Ti = 1000$) появляется новый сигнал с параметрами $g_{\perp} = 1,964$, $g_{\parallel} = 1,956$, в то время как два предыдущих сигнала пропадают (Рис. 1.2). При этом интенсивность увеличивается на порядок. Количество наблюдаемых в спектре ЭПР ионов трехвалентного титана составляет 70% от общего количества титана.

Взаимодействие катализатора, обработанного ТИБА, с пятифтористым хлорбензолом ($C_6F_5Cl/Ti = 40$) приводит к увеличению интенсивности спектра в полтора раза за счет появления нового сигнала с $g_{\parallel} = 1,88$ (рис. 1.3). Количество наблюдаемых в этом спектре ионов Ti^{3+} составляет 12 % от нанесенного титана. Небольшое увеличение доли трехвалентного титана, наблюдаемого в спектре ЭПР, после взаимодействия с

пятифтористым хлорбензолом в соответствии с работой [8] обусловлено окислением двухвалентного титана по схеме (2) и свидетельствует о наличии небольшого количества изолированных ионов двухвалентного титана в катализаторе после его взаимодействия с АОС. Обработка этого образца пиридином приводит к появлению единственного сигнала с параметрами $g_{\perp} = 1,964$, $g_{\parallel} = 1,956$ (Рис. 1.4). В этом случае количество ионов трехвалентного титана, наблюдаемого в спектре ЭПР, составляет около 85% от общего количества титана.

Таким образом, по данным ЭПР взаимодействие катализатора ТМК-1 с ТИБА ($Al/Ti = 15$) при 298К приводит к следующему распределению ионов титана по валентному состоянию на поверхности носителя: 15% Ti^{4+} , 70% Ti^{3+} и 15% Ti^{2+} . При этом, большая часть трехвалентного титана (около 90%) присутствует в виде обменно-связанных ассоциатов $TiCl_3$, которые не наблюдаются в спектре ЭПР.

Исходя из полученных данных, можно увидеть, что в катализаторе ТМК-1 состояние титана после взаимодействия с АОС является очень неоднородным как по степени окисления ионов титана, так и по координационному состоянию ионов $Ti(III)$. Поскольку число активных центров в таких системах обычно не превышает 10 % от общего содержания титана [9, 10], то для этих катализаторов можно предположить возможность образования активных центров, содержащих ионы титана в различном валентном и координационном состоянии.

Катализатор ТМК-2 ($TiCl_3 \cdot DBE/MgCl_2$)

В спектре ЭПР нанесенного катализатора ТМК-2 при 77К удается выделить два сигнала с параметрами $g_{\perp}^1 = 1,90$; $g_{\parallel}^1 = 1,955$; $g_{\perp}^2 = 1,80$ $g_{\parallel}^2 = 1,855$ (Рис. 2.1). Ионы второго типа не наблюдаются при комнатной температуре, вероятно вследствие короткого времени спин-решеточной релаксации. Количество наблюдаемых при 77К в спектре ЭПР ионов Ti^{3+} составляет около 35% от нанесенного титана. Увеличение содержания наблюдаемых в спектре ЭПР ионов трехвалентного титана от 10 % для раствора исходного комплекса $TiCl_3 \cdot nDBE$ до 35 % для нанесенного на хлорид магния свидетельствует о разрушении части ассоциатов $TiCl_3$ в результате взаимодействия с носителем. При обработке этого образца пиридином ($Pu/Ti = 1000$) сигналы обоих типов исчезают и появляются три новых сигнала с параметрами $g_{\perp}^1 = 1,928$, $g_{\parallel}^2 = 1,885$, $g_{\parallel}^3 = 1,855$ (Рис. 2.2). Количество наблюдаемых в спектре ЭПР ионов Ti^{3+} соответствует 90 – 100% от общего содержания титана.

Взаимодействие катализатора ТМК-2 с ТИБА ($Al/Ti = 15$) приводит к появлению в спектре ЭПР нового сигнала с $g_{\perp} = 1,998$, при этом сигналы второго типа, наблюдаемые в

спектре исходного катализатора, исчезают (Рис. 2.3). Высокое значение g_{\perp} -фактора, наблюдаемое в этом случае, и наличие соотношения $g_{\perp} > g_{\parallel}$ свидетельствует в пользу образования алкилированных ионов трехвалентного титана [11]. Количество наблюдаемых в спектре ЭПР ионов трехвалентного титана при этом остается таким же как и в исходном катализаторе (35 %). Взаимодействие этого образца с пиридином приводит к появлению нового сигнала с параметрами $g_{\perp} = 1,964$, $g_{\parallel} = 1,958$ (Рис. 2.5). В этом случае количество ионов Ti^{3+} , наблюдаемое в спектре ЭПР составляет 85 - 90%.

Образец катализатора ТМК-2 после обработки ТИБА был дополнительно обработан пятифтористым хлорбензолом (Рис. 2.4). Эта обработка не привела к существенным изменениям в спектре ЭПР, равно как и к увеличению интенсивности сигналов. Это свидетельствует в пользу того, что изолированные ионы Ti^{2+} в этом образце отсутствуют.

При последовательном взаимодействии образца катализатора ТМК-2 с ТИБА, а затем с пиридином и водой в спектре ЭПР появляется новый сигнал с $g = 1.90$, при этом общая интенсивность спектра возрастает до 90 – 100% (Рис. 2.6).

Таким образом, полученные данные для катализатора ТМК-2 указывают на сильное взаимодействие между наносимым комплексом трехвалентного титана $TiCl_3 \cdot nDBE$ и хлоридом магния, приводящим к частичному разрушению ассоциатов треххлористого титана. При этом катализатор обладает следующим распределением ионов Ti^{3+} по «координационным состояниям»: 35% Ti^{3+} в виде изолированных ионов, 55 – 65% Ti^{3+} в виде ассоциатов не наблюдаемых в спектре ЭПР. После взаимодействия этого катализатора с ТИБА при 298К ($Al/Ti = 15$) распределение титана по степени окисления и координационному состоянию выглядит следующим образом: 35% Ti^{3+} в виде изолированных ионов, 55 - 60% Ti^{3+} в виде ассоциатов не наблюдаемых в спектре ЭПР. Ионы Ti^{2+} в виде изолированных ионов отсутствуют и находятся, вероятно, в форме ассоциатов (~ 5 - 10%). Из полученных данных видно, что при взаимодействии катализатора ТМК-2 с ТИБА восстановлению до двухвалентного состояния подвергается небольшая часть титана, причем эти ионы Ti^{2+} , вероятно, находятся в форме ассоциатов.

Катализатор ТМК-3 ($[\eta^6\text{-BenzeneTiAl}_2\text{Cl}_8]/\text{MgCl}_2$)

Спектр ЭПР нанесенного катализатора ТМК-3 (Рис. 3.1) характеризуется отсутствием сигналов, характерных для трехвалентного титана. Обработка этого катализатора пятифтористым хлорбензолом приводит к появлению двух сигналов с параметрами $g_{cp}^1 = 2,001$; $g_{\parallel}^2 = 1,954$; $g_{\perp}^2 = 1,890$ (ТМК-4) (Рис. 2.2). Количество наблюдаемых в спектре ЭПР ионов Ti^{3+} в этом случае соответствует содержанию титана в образце. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что катализатор

ТМК-3 содержит только соединения $Ti(II)$. Эти соединения находятся, вероятно, в виде изолированных поверхностных комплексов и поэтому при взаимодействии с пентафторхлорбензолом количественно переходят в изолированные ионы Ti^{3+} (ТМК-4). Изолированное состояние титана достигается, вероятно, присутствием в используемом комплексе Ti^{2+} двух групп $AlCl_3$, которые препятствуют взаимодействию ионов титана между собой на поверхности хлорида магния. Взаимодействие окисленного катализатора ТМК-3 с ТИБА ($Al/Ti = 15$) приводит к исчезновению сигналов для ионов второго типа, и появлению нового сигнала с $g_{cp} = 1,952$. Низкое значение g -фактора в данном случае не позволяет отнести эти ионы к алкилированным ионам трехвалентного титана. При этом важно отметить, что общая интенсивность спектра для этого образца после взаимодействия с ТИБА остается постоянной. Таким образом, взаимодействие окисленного катализатора ТМК-3 с ТИБА не приводит к восстановлению титана до двухвалентного состояния и этот катализатор после взаимодействия с ТИБА по данным ЭПР содержит только изолированные ионы Ti^{3+} .

Сводные данные по содержанию титана в различном валентном и координационном состояниях в исследованных катализаторах до и после взаимодействия с ТИБА, полученные с помощью ЭПР, приведены в таблице 1. Видно, что эти катализаторы существенно различаются по распределению титана по степеням окисления как в исходном состоянии, так и после взаимодействия с ТИБА. Катализатор ТМК-1 является наиболее неоднородным и содержит после взаимодействия с ТИБА соединения титана в различных степенях окисления и различном координационном состоянии (изолированные и ассоциированные ионы Ti^{3+} и Ti^{2+}). Катализатор ТМК-3 является наиболее однородными по степени окисления ионов титана и их координационному состоянию и в этой связи представляет наибольший интерес.

Гомополимеризация этилена на катализаторах с различным валентным состоянием титана

Полимеризация этилена проводилась в 0,85 литровом стальном реакторе в гептане, при постоянном давлении этилена (4 атм) и давлении водорода (1 атм) и температуре $80^{\circ}C$ в течение 1 часа, в качестве сокатализатора использовались триизобутилалюминий (ТИБА) и триэтилалюминий (ТЭА) (с концентрацией 4,5-4,8 ммоль/л), концентрация катализатора (0,03 – 0,04 г/л).

Каталитические свойства полученных катализаторов представлены в таблице №2. Наиболее активным катализатором является ТМК-3, в составе которого содержится двухвалентный титан. Наличие высокой активности этого катализатора можно объяснить, принимая во внимание структуру титан-аренового комплекса $[\eta^6\text{-BenzeneTiAl}_2\text{Cl}_8]$, где

атомы титана соединяются с атомами алюминия хлоридными мостиками. Комплексообразование хлорида титана с хлоридом алюминия не позволяет атомам титана ассоциировать друг с другом. Отличительной особенностью катализатора ТМК-3 также является факт наличия активности в полимеризации этилена без сокатализатора. Данное обстоятельство является косвенным доказательством, что этот катализатор действительно содержит соединение двухвалентного титана. Имеющиеся на сегодняшний день литературные данные [11, 12] позволяют утверждать, что среди титановых систем только системы на основе двухвалентного титана способны к полимеризации этилена без сокатализатора.

Наименее активным среди полученных катализаторов является катализатор ТМК-2. Наиболее вероятная причина этого – наличие дибутилового эфира в составе катализатора, который блокирует активные центры. Для проверки этого был синтезирован катализатор ТМК-2.1 путем двухчасовой обработки катализатора ТМК-2 диэтилалюминийхлоридом (ДЭАХ) ($Al/Mg = 0.5$) при $60\text{ }^{\circ}C$. ДЭАХ обладает хорошей способностью удалять эфиры, и одновременно с этим в отличие от триалкилов алюминия не способен восстанавливать треххлористый титан. Полученный таким образом катализатор ТМК-2.1 обладает активностью в полтора раза большей по сравнению с исходным катализатором ТМК-2.

Замена ТИБА на ТЭА обуславливает снижение активности для всех катализаторов. Наблюдаемое снижение активности может быть также обусловлено более низкой концентрацией активных центров в случае ТЕА.

Молекулярно-массовые характеристики гомополимеров этилена

Из таблицы 2 видно, что величина M_w (средневесовая молекулярная масса) для всех полимеров, полученных на катализаторах с различным составом активного компонента с помощью ТИБА, практически одинакова и составляет $(170 - 180) \cdot 10^3$ г/моль. Величины M_n для катализаторов ТМК-1 и ТМК-2 отличаются и составляют $32 \cdot 10^3$ и $26 \cdot 10^3$ соответственно, что является причиной небольшого уширения для ТМК-2 по сравнению с ТМК-1. Замена ТИБА на ТЭА при полимеризации на катализаторах ТМК-1 и ТМК-2 приводит к уменьшению величины M_w (с $(170-180) \cdot 10^3$ до $(140-150) \cdot 10^3$) и M_n (с $(26-32) \cdot 10^3$ до $(24-25) \cdot 10^3$), что практически не влияет на величину M_w/M_n . Замена ТИБА на ТЭА при полимеризации на ТМК-3 не меняет величину M_w ($180 \cdot 10^3$), в то время как величина M_n снижается (с $32 \cdot 10^3$ до $25 \cdot 10^3$), что приводит к уширению полидисперсности (с 5,6 до 7,2).

В отсутствие алюминийорганического соединения при полимеризации на ТМК-3 наблюдается увеличение молекулярной массы M_w (с $180 \cdot 10^3$ до $250 \cdot 10^3$) и M_n (с $25 \cdot 10^3$ до $46 \cdot 10^3$), что приводит к сужению ММР (величина M_w/M_n снижается с 5,6 (для ТИБА)

и 4,2 (для ТЭА) до 5,4). Такое поведение объясняется отсутствием реакции переноса на сокатализатор.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров этилена с гексеном-1

В ходе работы были синтезированы сополимеры этилена с гексеном-1 в одинаковых условиях (см. Таблицу 3). Проанализировав полученные образцы сополимеров этилена с гексеном-1 методом гелепроникающей хроматографии, было найдено, что полученные полимеры имеют близкую молекулярную массу ($M_w = 160-180 \cdot 10^3$) и ММР ($M_w/M_n = 3.5 - 4.1$) (Таблица 3). Причем, как видно из сравнения данных Таблицы 2 и Таблицы 3, сополимеры, полученные на ТМК различного состава имеют более узкое ММР по сравнению с гомополимерами.

Определив состав полученных сополимеров этилена с гексеном-1, нами было найдено, что они значительно отличаются по сополимеризующей способности (r_1 – константа сополимеризации, определяемая из состава полимера). Наиболее высокой сополимеризующей способностью отличается катализатор ТМК-3, в составе которого содержится двухвалентный титан.

Одним из основных факторов, влияющих на свойства сополимеров, является характер распределения мономерных звеньев в полимерной цепи. Широкое распределение по составу отдельных фракций сополимеров получило название композиционной неоднородности сополимеров. Для анализа композиционной неоднородности сополимеров, полученных на катализаторах с различным валентным состоянием титана, и соответственно, неоднородности активных центров этих катализаторов в сополимеризации этилена с гексеном – 1, мы провели фракционирование. Близкие по составу полимеры (9-10 Бу/1000С) были расфракционированы на узкие фракции (по молекулярной массе, $M_w/M_n \sim 1.4-2.5$). Далее полученные узкие фракции были проанализированы методами гелепроникающей хроматографии (ГПХ), C^{13} -ЯМР- и ИК-спектроскопии и определен состав каждой фракции. По данным о содержании сомономера в каждой фракции построен профиль распределения сомономера в зависимости от молекулярной массы.

На рис. 6 представлено распределение сомономера в сополимерах полученных на ТМК с различным валентным состоянием титана. Видно, что максимально неоднородное распределение наблюдается для сополимера, полученного на ТМК-1 (количество бутильных разветвлений в первой и последней фракции различается примерно в 5 раз). А наиболее однородное распределение сомономера в сополимере наблюдается для катализатора ТМК-3

Для изучения влияния гексена-1 на полимеризацию были синтезированы в одинаковых условиях полиэтилен и сополимер этилена с гексеном-1 (Таблица 4) на катализаторе ТМК-3, имеющего повышенную сополимеризующую способность и более однородное распределение. Из Таблицы 4 видно, что введение гексена-1 приводит к снижению молекулярной массы (M_w снижается со $170 \cdot 10^3$ до $120 \cdot 10^3$) и сужению ММР (M_w/M_n снижается с 6.1 до 4.6).

ММР полимера, образующегося на любом гетерогенном катализаторе при стационарных условиях реакции (постоянная концентрация мономера, постоянная температура и т.п.), может быть описано комбинацией нескольких распределений Флори [3,12]. Полимеры, полученные на одном типе активных центров такого многоцентрового катализатора (компоненты Флори), имеют характерные ассиметричные профиль на геле-хроматограммах; и их ММР равно 2. Молекулярно-массовое распределение полимера можно описать суперпозицией функций Флори:

$$\hat{W}(n) = \sum_{j=1} m_j w(n, a_j)$$

$\hat{W}(n)$ is кривая, описывающая ММР полимера, состоящего из n мономерных единиц и m_j – доля фракции полимера, полученного на центре типа j , a_j – отношение суммы скоростей роста цепи к скорости обрыву цепи ($a_j = 56/Mw_j$, где Mw_j - средневесовая молекулярная масса полимера, полученного на центре типа j). Экспериментально определенное ММР разбивается на минимальное количество функций Флори с точностью 1-1.5 %.

С помощью теоретического разложения кривых ММР [3] были определены количество типов активных центров для полиэтилена и сополимеров этилена с гексеном-1, полученных на катализаторе ТМК-3 (Ti(II)). Результаты разложения показали (Рис. 7), что в случае, как полиэтилена, так и сополимера этилена с гексеном-1 необходимо четыре компоненты Флори для описания исходной кривой ММР. Из рисунка 7 видно, что снижение молекулярной массы и сужение ММР при добавлении гексена-1 происходит за счет небольшого снижения вклада высокомолекулярной компоненты, и небольшого смещения высокомолекулярных компонент II, III и IV в низкомолекулярную область, положение низкомолекулярной компоненты I не меняется.

Из данных о распределении разветвлений в полимере и разложения кривой ММР на компоненты Флори можно оценить [14] константы сополимеризации для каждого центра, при условии, что на каждом типе активного центра получается полимер с одинаковым составом (в реакции сополимеризации) и узким ММР ($M_w/M_n=2$).

Этот анализ был сделан для сополимеров, полученных на катализаторах различного состава. Из таблицы 5 видно, что в ТМК-1 и ТМК-2 активные центры

наиболее сильно отличаются по сополимеризующей способности: центр I обладает наиболее высокой сополимеризующей способностью, в то время как центры II-IV обладают плохой сополимеризующей способностью. В катализаторе ТМК-3 все центры обладают повышенной сополимеризующей способностью, и сополимеризующая способность центров I и IV отличается в 3 раза.

Таким образом, кривые ММР ПЭ и сополимеров этилена с гексен-1, полученных на катализаторах с различным валентным содержанием титана, различаются слабо. Однако, для всех катализаторов наблюдается различное распределение активных центров по сополимеризующей способности. В частности катализатор ТМК-3, имеющий в своем составе изолированные ионы Ti (II) характеризуется повышенной сополимеризующей способностью и более однородным распределением сомономера в сополимере.

По результатам данной работы были опубликованы две статьи:

T.B. Mikenas, A.A. Tregubov, V.A. Zakharov, L.G. Echevskaya, M.A. Matsko. Polimery, 2008, 53, 353.

V.A. Zakharov, L.G. Echevskaya, T.B. Mikenas, M.A. Matsko, A.A. Tregubov, M.P. Vanina, M.I. Nikolaeva. Chin. J. Polym. Sci, 2008, 26, 1.

Готовится к публикации:

Andrey A. Tregubov, Vladimir A. Zakharov, Tatiana B. Mikenas. "An ESR study of Magnesium Chloride Supported Ziegler-Natta Catalysts based on different titanium compounds".

Выводы

Таким образом, в результате проведенного систематического исследования катализаторов на основе различных хлоридов титана было показано, что:

- Катализаторы ТМК-1, ТМК-2 после взаимодействия с алюминийорганическим соединением обладают неоднородным распределением по валентному и координационному состоянию, при этом преобладающей формой является трехвалентный титан, основная часть которого находится в виде обменно-связанных ассоциатов, которые не видны в спектрах ЭПР. В свою очередь катализатор ТМК-3 обладает более однородным распределением по валентному состоянию: основная часть титана в этом катализаторе находится в виде изолированных ионов Ti(II).
- Степень окисления в исходном соединении титана в ТМК оказывает незначительное влияние на активность, ММ и ММР полиэтилена и сополимеров этилена с гексен-1.
- Сополимеры этилена с гексен-1 получаемые на катализаторах ТМК-1, ТМК-2 обладают неоднородным распределением сомономера по составу. В свою очередь катализатор ТМК-3 обладает повышенной сополимеризующей способностью и

наиболее однородным распределением сомономера в сополимере. Наблюдаемая в этом случае композиционная однородность сополимера, вероятно, обусловлена однородным распределением титана по степени окисления и координационному состоянию в этом катализаторе по данным ЭПР.

Использованная литература

1. E. Albizzati, U. Giannini, G. Collina, L. Noristi, L. Resconti, in: E.P. Moore (Ed.), Polypropylene Handbook, Hanser Publishers, 1996, Chapter 2.
2. U. Zucchini, G. Cecchin, *Adv. Pol. Sci.*, v.51, 1983, p.109.
3. Y.V. Kissin, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 1995, 33, 227.
4. N. Kashiva, J. Imuta, *Catalysis Surveys from Japan*, v.1, 1997, p.133.
5. E. Albizzati, U. Giannini, G. Balbontin, I. Camurati, J.C. Chadwick, T. Dall'Occo, Y. Dubitsky, M. Galimberti, G. Morini, A. Maldotti, *J. Polym. Sci.: Part A.*, v.35. 1997, p.2465.
6. K. Makino, K. Tsuda, M. Takaki, *Makromol Chem., Rapid. Commun.*, v.11, 1990, p.23.
7. Патент РФ №2257264. Микенас Т.Б., Никитин В.Е., Захаров В.А. Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации этилена и сополимеризации этилена с альфа-олефинами с использованием этого катализатора, опубликовано 27.07.2005 Бюл. №21.
8. V.A. Zakharov, S.I. Makhtarulin, V.A. Poluboyarov, V.F. Anufrienko, *Makromol. Chem.*, v.185, 1984, p.1781.
9. Bukatov G.D., Goncharov V.S., Zakharov V.A.: *Makromol. Chem.*, 1986, 187, 1125.
10. Mori H., Guchi H., Hasebe K., Terano M.: *Macromol. Chem. and Phys.*, 1997, 198 № 4, 1249.
11. Maksimov N.G., Nesterov G.A., Zakharov V.A., Stchastnev P.V., Anufrienko V.F.: *J. Molec. Catal.*, 1978, 4, 167.
12. Y.V. Kissin, R.I. Mink, T.E. Nowlin. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry.* 1999, Vol.37, 4255.
13. J.B.P. Soares, A.E. Hamielec. *Polymer.* 1995, Vol. 36, No. 11, 2257.
14. Y.V. Kissin. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry.* 2001, Vol.39, 1681.

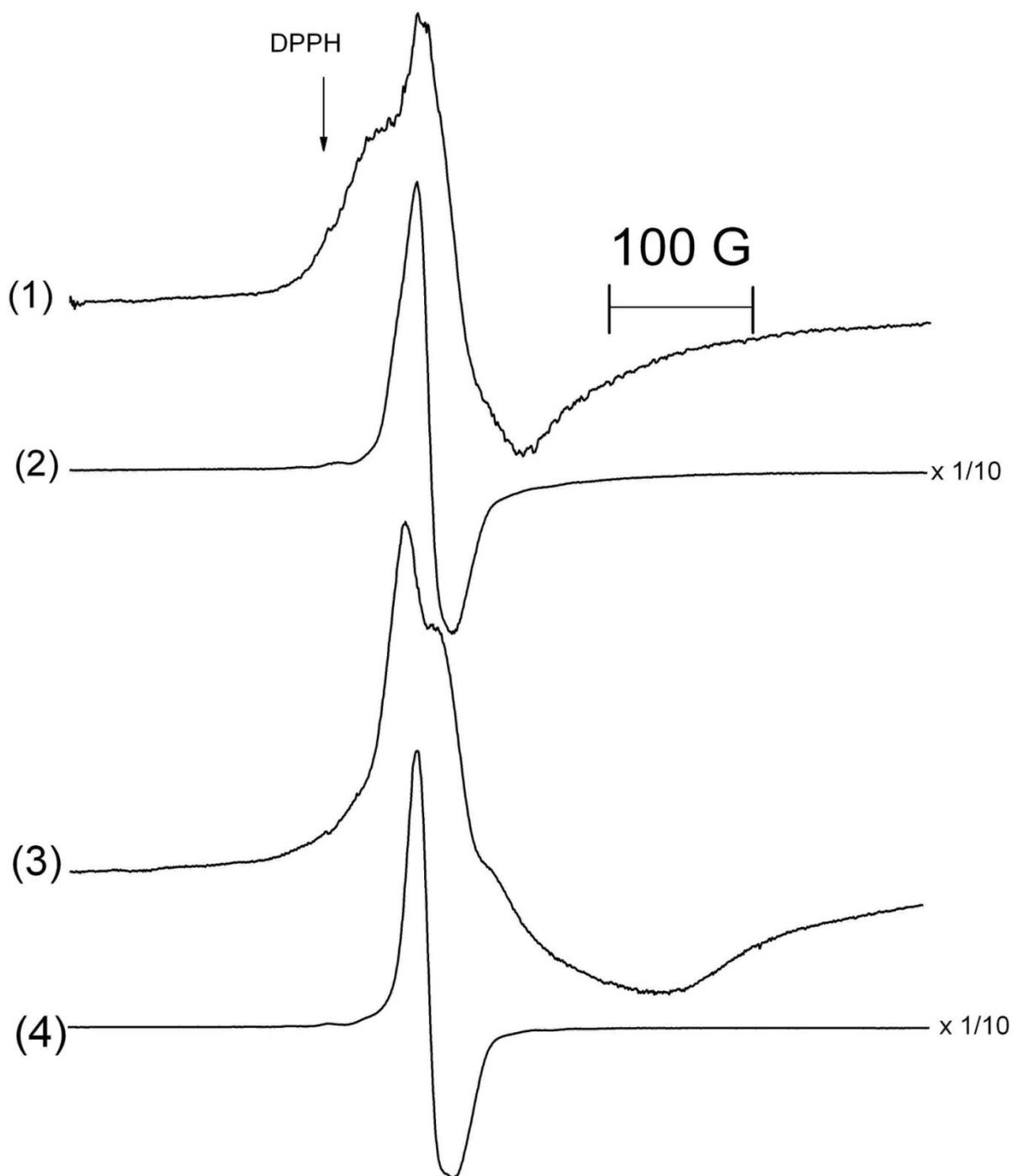


Рис. 1. Спектры ЭПР катализатора ТМК-1:

- (1) Катализатор ТМК-1, обработанный $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ при 298K ($\text{Al}/\text{Ti} = 15$) (Образец 1)
- (2) Образец 1 обработанный пиридином ($\text{Py}/\text{Ti} = 1000$) (Образец 2)
- (3) Образец 1 обработанный пентафторхлорбензолом ($\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}/\text{Ti} = 40$) (Образец 3)
- (4) Образец 3 обработанный пиридином ($\text{Py}/\text{Ti} = 1000$) (Образец 4)

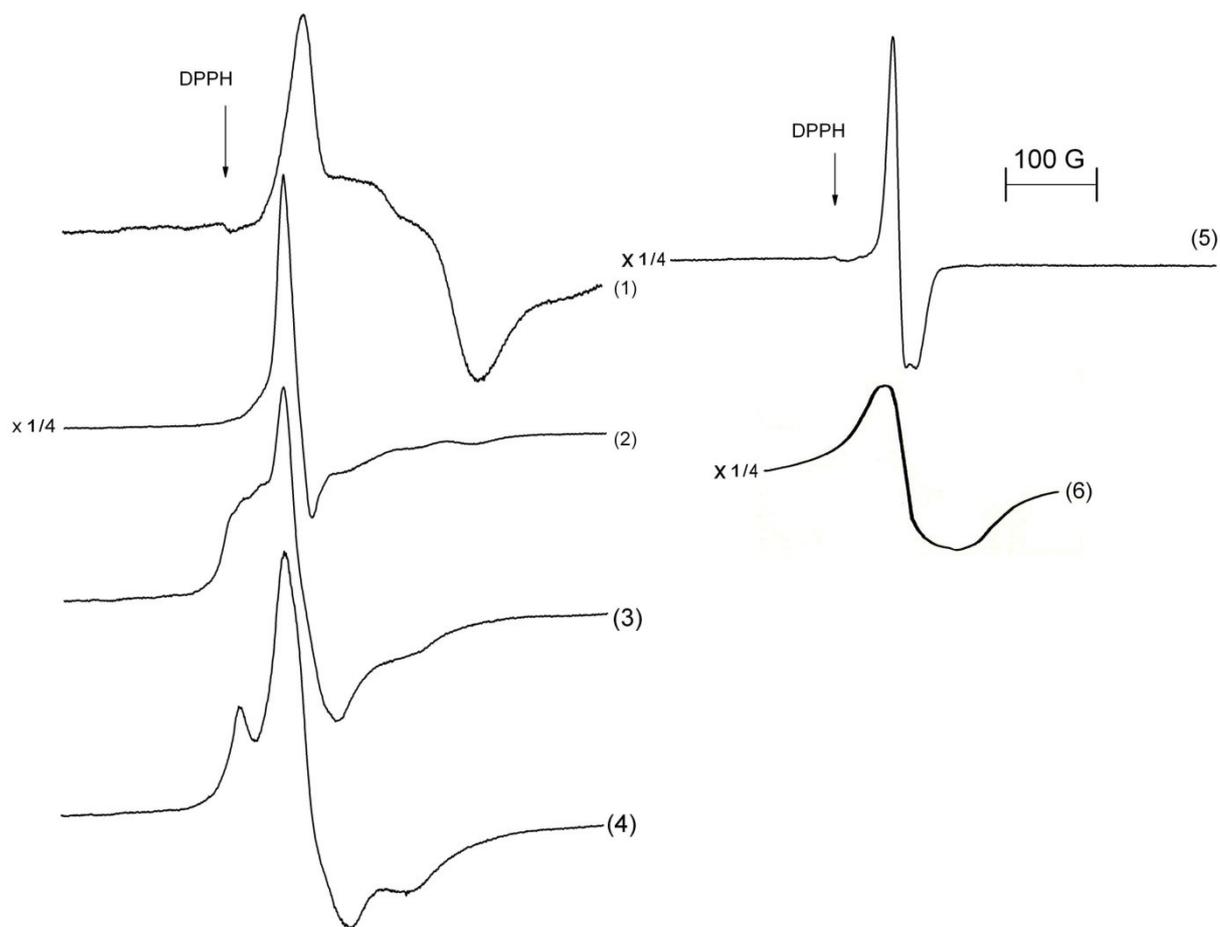


Рис. 2. Спектры ЭПР катализатора ТМК-2:

- (1) Исходный катализатор ТМК-2 (Образец 1)
- (2) Образец 1 обработанный пиридином ($\text{Py/Ti} = 1000$) (образец 2)
- (3) Образец 1 обработанный $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ при 293K ($\text{Al/Ti} = 15$) (образец 3)
- (4) Образец 3 обработанный пентафторхлобензолом ($\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl} = 40$) (Образец 4)
- (5) Образец 3 обработанный пиридином ($\text{Py/Ti} = 1000$) (образец 5)
- (6) Образец 5 обработанный водой ($\text{H}_2\text{O/Ti} = 20$) (Образец 6)

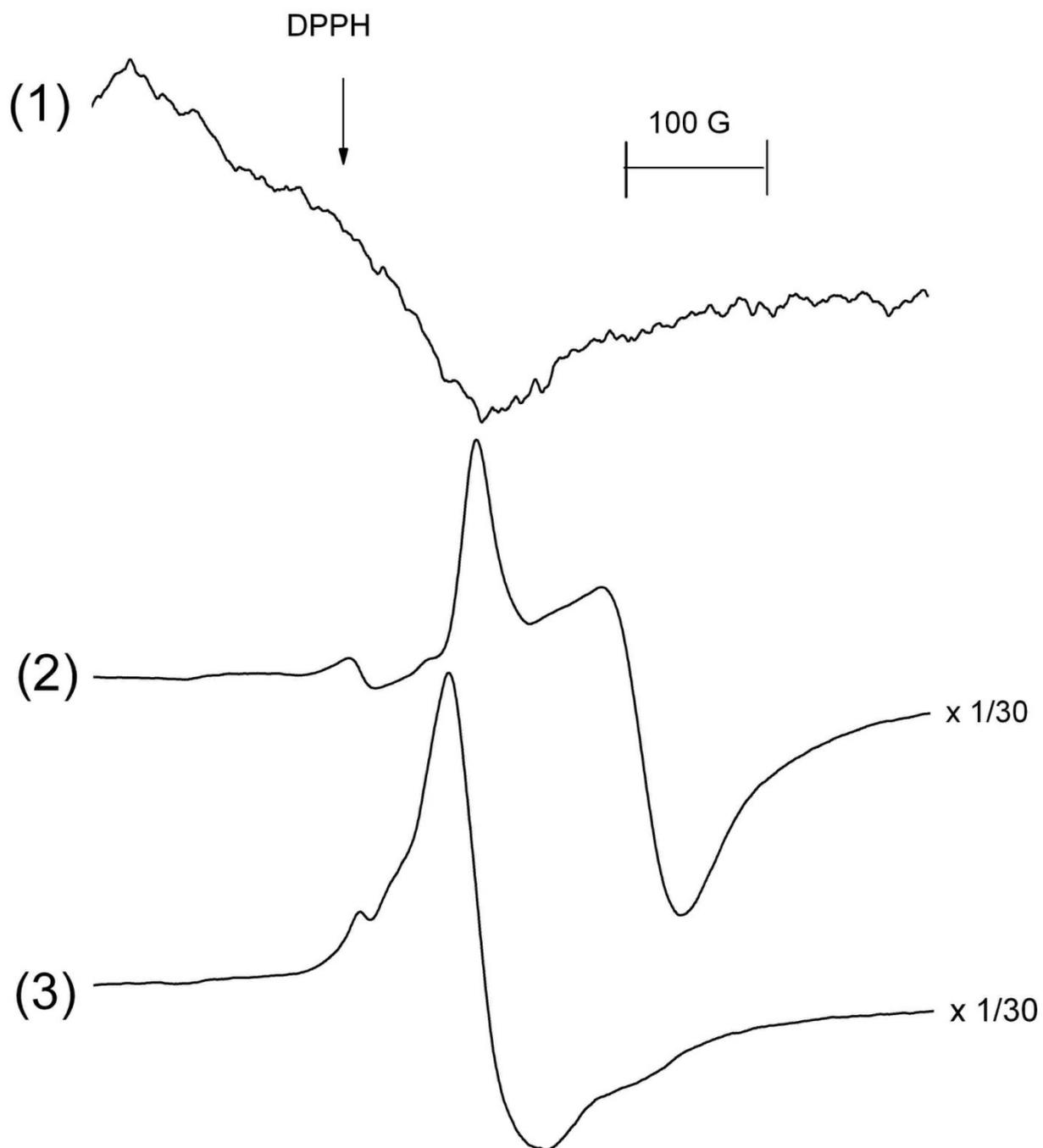


Рис. 3. Спектры ЭПР катализатора ТМК-3

(1) Исходный катализатор ТМК-3 (Образец 1)

(2) Образец 1 обработанный пентафторхлорбензолом ($C_6F_5Cl/Ti = 40$)
(Образец 2)

(3) Образец 2 обработанный при 293 К ТИБА ($Al/Ti = 15$)

Таблица 1. Данные по содержанию титана в различных валентных состояниях в катализаторах на основе различных соединений титана.

№ п/п	Катализатор		Ti(IV), вес %	Ti(III) , вес %		Ti(II) , вес %	
				изол	ассоц	изол	ассоц.
1	ТМК-1	TiCl ₄ /MgCl ₂	100	-	-	-	-
		TiCl ₄ /MgCl ₂ /TiBA	15	63	7	5	10
2	ТМК-2	TiCl ₃ •nDBE/MgCl ₂	-	35	65	-	-
		TiCl ₃ •nDBE/MgCl ₂ /TiBA	-	35	55-60	-	5-10
3	ТМК-3	[η ⁶ -BenzeneTiAl ₂ Cl ₈]/MgCl ₂	-	-	-	100	-
4	ТМК-4	[η ⁶ -BenzeneTiAl ₂ Cl ₈]/MgCl ₂ /C ₆ F ₅ Cl	-	100	-	-	-
		[η ⁶ -BenzeneTiAl ₂ Cl ₈]/MgCl ₂ /C ₆ F ₅ Cl/TiBA	-	100	-	-	-

Таблица 2: Влияние соединения титана и АОС на активность и ММ-характеристики ПЭ

Катализатор	Состав катализатора	№ ПЭ ¹	АОС	W	Mn*10 ⁻³ , г/МОЛЬ	Mw*10 ⁻³ , г/МОЛЬ	Mz*10 ⁻³ , г/МОЛЬ	$\frac{Mw}{Mn}$	$\frac{Mz}{Mw}$
ТМК-1	TiCl ₄ /MgCl ₂	1	ТИБА	280	32	180	580	5.6	3.2
		2	ТЭА	206	24	140	500	5.8	3.6
ТМК-2	TiCl ₃ •DBE/MgCl ₂	3	ТИБА	232	26	170	630	6.5	3,7
		4	ТЭА	212	25	150	590	6.0	3.9
ТМК-2.1	TiCl ₃ •DBE/MgCl ₂ /DEAC	3.1	ТИБА	320	32	205	800	6,4	3,9
ТМК-3	[η ⁶ -BenzeneTiAl ₂ Cl ₈]/MgCl ₂	5	ТИБА	372	32	180	650	5.6	3.6
		6	ТЭА	236	25	180	760	7.2	4.2
		7	—	128	46	250	760	5,4	3,0

¹W – активность катализатора (кгПЭ/гТi*час)

²Условия полимеризации: P (этилена) = 4 атм, P (H₂) = 1 атм, [ТИБА] = 4.8 ммоль/л, 80°C, гептан

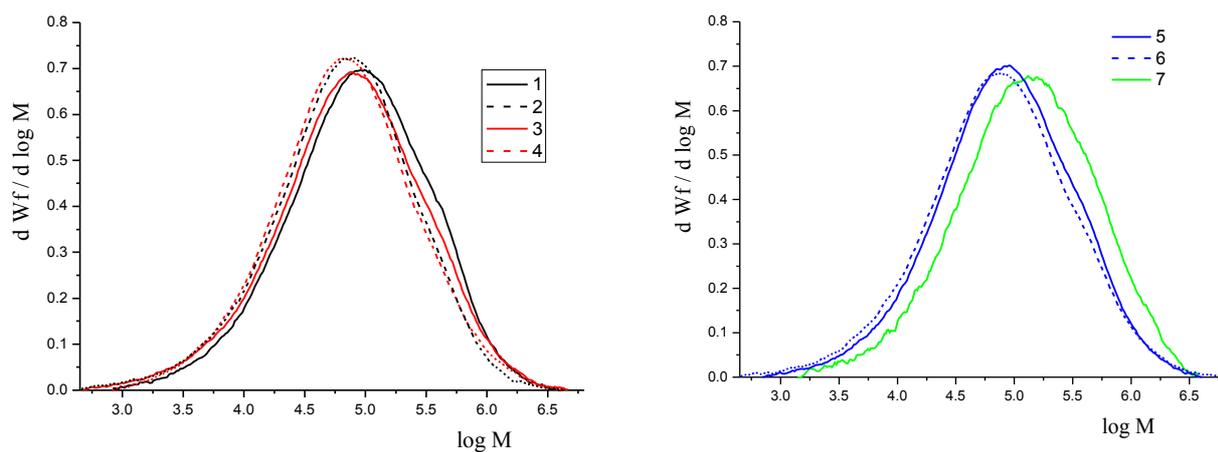


Рис. 4 Кривые ММР полимеров 1-7, полученных на катализаторах с разным валентным состоянием титана

Таблица 3. Влияние валентного состояния титана в ТМК на активность, ММ и ММР сополимеров этилена с гексен-1

¹ Условия полимеризации: р (этилена) = 2 атм, р (H₂) = 0.25 атм, 80°C, [ТИБА] = 4.6 ммоль/л, [гексен-1] = 0.32 М, С6/С2 = 2.6, гептан

Катализатор	Состав катализатора	№ ПЭ ¹	r ₁	W ₂ , Кг/г Ti ч·атм	Mn ×10 ⁻³	Mw ×10 ⁻³	Mz ×10 ⁻³	Mw/ Mn	Mz/ Mw	Bu/ 1000C
ТМК-1	TiCl ₄ /MgCl ₂	8	140	390	40	160	440	4.0	2.8	12.7
ТМК-2	TiCl ₃ •DBE/MgCl ₂	9	110	290	51	180	470	3.5	2.6	8.1
ТМК-3	[η ⁶ -BenzeneTiAl ₂ Cl ₈]/MgCl ₂	10	50	320	41	170	460	4.1	2.7	16.3

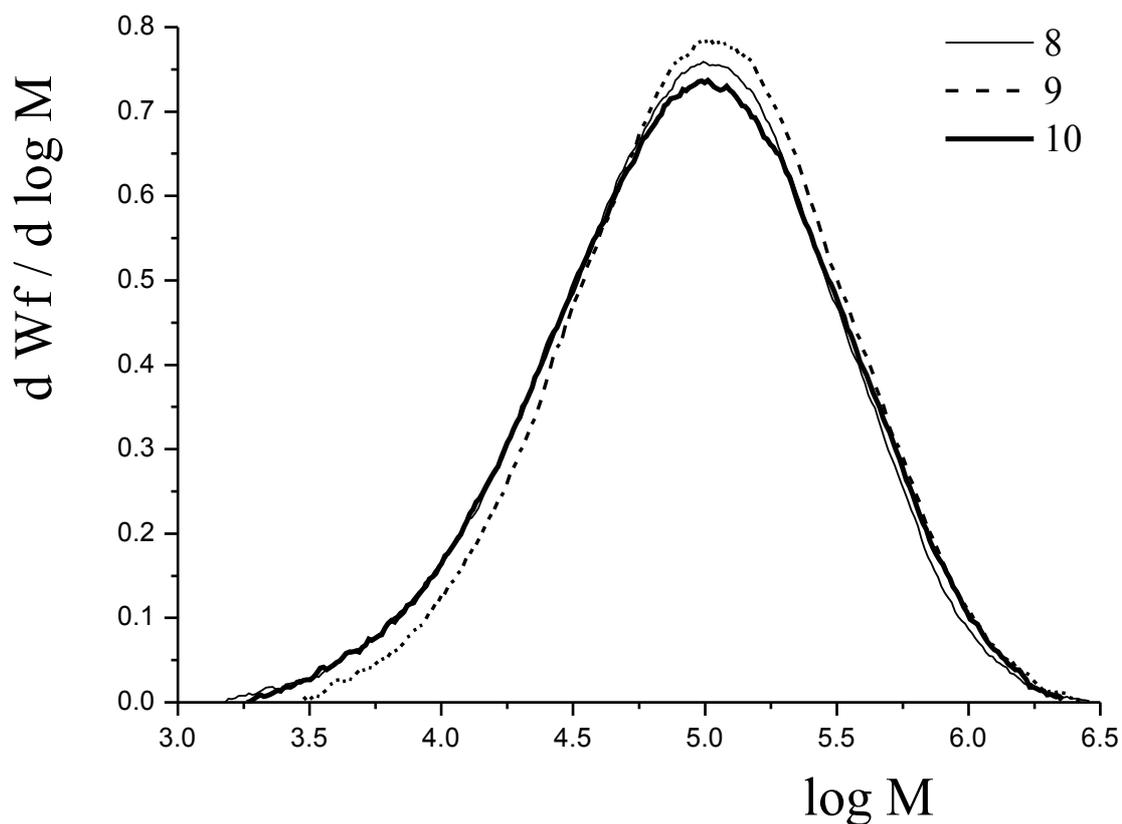


Рис. 5 Кривые ММР сополимеров этилена с гексен-1 8-10, полученных на катализаторах с разным валентным состоянием титана

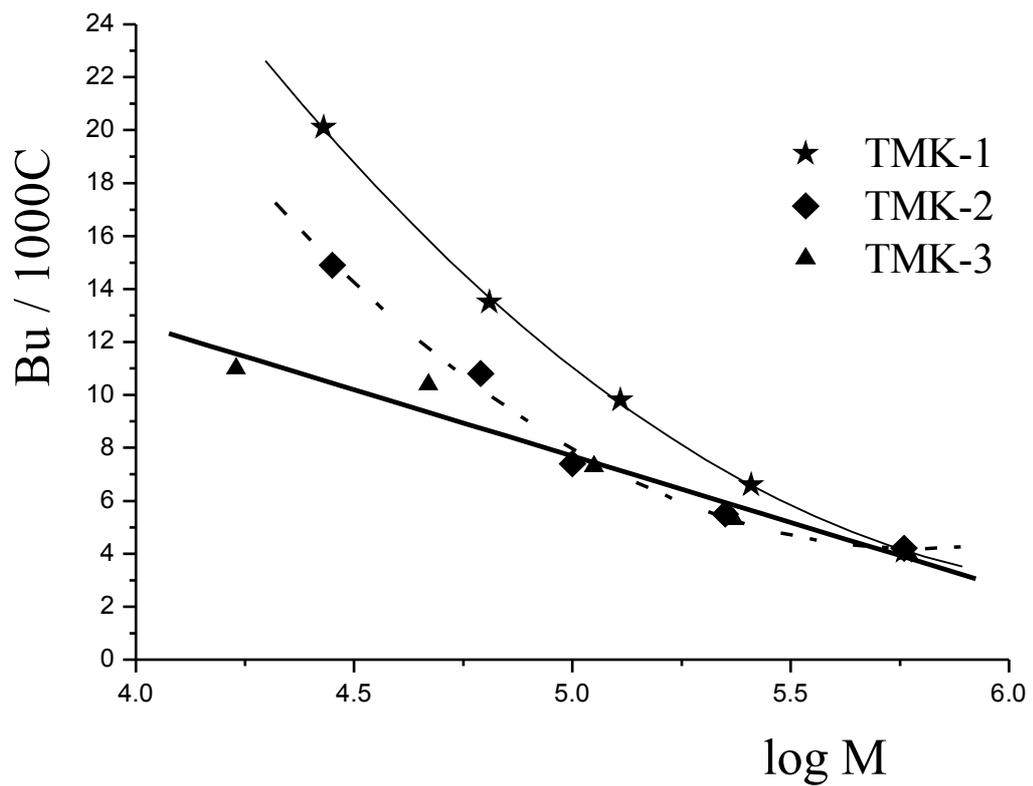


Рис. 6 Кривые распределения сомономера в сополимерах, полученных на катализаторах с различным валентным содержанием титана

Таблица 4: Влияние гексена-1 на ММ и ММР сополимеров этилена с гексеном-1, полученных на катализаторе ТМК-3

¹ Условия полимеризации: р (этилена) = 2 атм, р (H₂) = 0.5 атм, 80°C, [ТИБА] = 4.8 ммоль/л, гептан

№ опыта ¹	[C ₆ H ₁₂ -1], моль/л	W ₁ , Кг ПЭ/ Гг ч атм	Mn ×10 ⁻³	Mw ×10 ⁻³	Mz ×10 ⁻³	Mw/ Mn	Mz/ Mw	Bu/ 1000C
11	0	120	28	170	600	6.1	3.5	<0.3
12	0.16	140	26	120	420	4.6	3.5	10.0

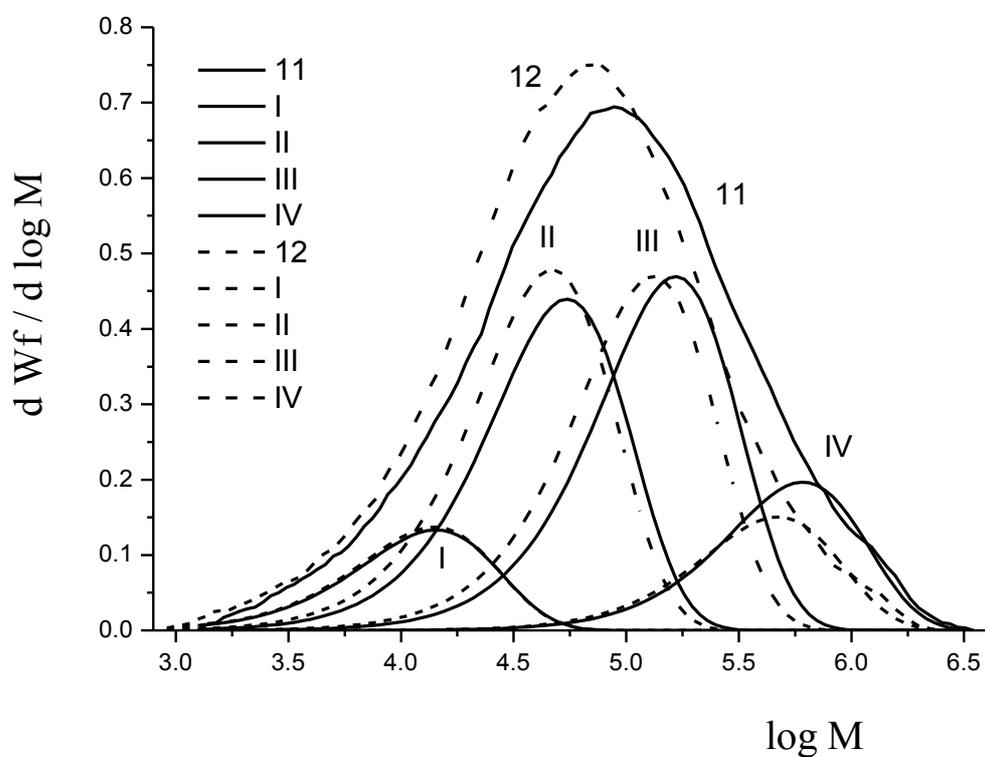


Рис. 7 Кривые ММР и компоненты Флори (I-IV) полиэтилена (11) и сополимера этилена с гексеном-1 (12), полученных на катализаторе ТМК-3

Таблица 5: Влияние валентного состояния титана в ТМК на величину r_1 активных центров

Catalyst	Flory component	I	II	III	IV
	$M_w \cdot 10^{-3}$	19	60	150	410
	$m_j, \%$	9.9	30.6	39.2	20.1
ТМК-1	r_1	65	140	200	250
ТМК-2		110	150	200	250
ТМК-3		45	50	70	120