

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 1

УДК 541.64:547 (313.2+25)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА «НАНЕСЕННЫХ» КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ $TiCl_4$ И $Al(C_2H_5)_3$

*A. A. Баулин, B. N. Соколов, A. С. Семенова,
H. M. Чирков, L. F. Шалаева*

Определение концентрации активных центров на поверхности катализаторов, приготовленных нанесением $TiCl_4$ на такие носители, как окись магния разной пористой структуры и алюмосиликат, с помощью метода обрыва полимеризации этилена этанолом, меченный тритием в OH-группе, показало, что в случае катализатора на MgO , содержащего 0,6% Ti, доля активных центров составляла $\approx 20\%$ от всего количества нанесенного титана, а константа скорости роста полимерной цепи – 2380 л/моль·сек, т. е. обе эти величины значительно превышают значения аналогичных параметров, приводимых в литературе для «типичных» катализитических систем Циглера – Натта. Последнее обстоятельство делает понятным тот факт, что выход полиэтилена с 1 г Ti на системе $TiCl_4/MgO$ (0,6% Ti) – $Al(C_2H_5)_3$ (I) в 30–40 раз превышает значения выходов для типичных систем $TiCl_4$ – $Al(C_2H_5)_3$ и $TiCl_3$ – $Al(C_2H_5)_3$. Изучение влияния условий полимеризации на молекулярный вес и полидисперсность синтезируемого полиэтилена позволило определить численные значения констант скоростей основных реакций ограничения роста полимерной цепи: переноса на мономер, на триэтилалюминий и спонтанного диспропорционирования, которые в случае полимеризации этилена на (I) при 70° оказались равными $6,6 \cdot 10^{-2}$ л/моль·сек; $2,30 \cdot 10^{-2}$ л $^{1/2}$ /моль $^{1/2}$ ·сек; $4,4 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$ соответственно.

Как нами было показано в работах [1–3], использование для полимеризации этилена высокоеффективной катализитической системы $TiCl_4/MgO$ (носитель) – $Al(C_2H_5)_3$ позволяет получить в 10–40 раз более высокие выходы полиэтилена (ПЭ) с 1 г Ti, чем на «типичных» системах Циглера – Натта: $TiCl_4$ – $Al(C_2H_5)_3$ и $TiCl_3$ – $Al(C_2H_5)_3$ в тех же экспериментальных условиях, причем кинетические закономерности протекания процесса полимеризации и свойства получаемого ПЭ в случае катализаторов на MgO существенно отличаются от таковых при полимеризации C_2H_4 на указанных «типичных» системах. Было установлено также, что природа выбранного носителя оказывает значительное влияние на активность синтезируемого катализатора: катализатор на алюмосиликате, например, оказался в 2–3 раза менее активным, чем катализатор на MgO , хотя его удельная поверхность $s_{уд}$ была в 6–8 раз выше, а содержание титана в нем в 1,3–6,0 раз больше, чем у катализаторов на MgO разной пористой структуры. Достоверное решение вопроса о влиянии носителей на катализитическую активность синтезируемых катализаторов требует знания абсолютных значений констант элементарных актов процессов полимеризации с участием этих катализаторов и, в первую очередь, констант скоростей роста.

Цель данной работы — определение концентрации активных центров (АЦ) на поверхности катализаторов на носителях MgO и алюмосиликate при помощи метода обрыва полимеризации этилена этанолом, меченным тритием по гидроксильному водороду, и изучение влияния условий полимеризации на молекулярный вес и МВР ПЭ, синтезируемого в присутствии системы $TiCl_4/MgO$ (0,6 % Ti) — $Al(C_2H_5)_3$ с тем, чтобы использовать полученные данные для расчета значений индивидуальных констант процессов с участием данных катализаторов.

Способ приготовления катализаторов описан в [1], методы определения их $s_{уд}$, очистки реагентов от ингибирующих примесей и изучения кинетики полимеризации этилена — в [3]. Характеристическую вязкость образцов полиэтилена измеряли в декалине при 135° в присутствии антиоксиданта 22-46 в атмосфере аргона. Для расчетов \bar{M}_w использовали формулу [4] $[η] = 1,16 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0.8}$. Определение \bar{M}_w и \bar{M}_n проводили методом двойной экстраполяции Зимма [5, 6]. Рассеяние света растворами ПЭ изучали в α -хлорнафталине при 140° в приборе фирмы «Sofica». Этанол, меченный тритием в OH-группе, был приготовлен изотопным обменом между тритиевой водой T_2O и абсолютированным C_2H_5OH , после чего избыток T_2O удаляли с помощью цеолитов, а полученный меченный спирт подвергали перегонке. В данной работе использовали количества C_2H_5OT , в 5–10 раз превышающие количества $Al(C_2H_5)_3$ в реакционном объеме; меченный этанол в виде раствора в n -гептане вводили в реактор в токе аргона через запорное устройство с помощью шприца специальной конструкции из нержавеющей стали с фторопластовым уплотнением. Перед обрывом этилен вытесняли из реактора аргоном, очищенным по методике, описанной в [3]. Для освобождения от избытка C_2H_5OT и остатков катализатора полученный меченный ПЭ подвергали многократной обработке этанолом при перемешивании и последующему высушиванию в вакууме при 70° до постоянного значения его радиоактивности. Для измерения радиоактивности стоппера C_2H_5OT и образцов ПЭ, полученных при обрыве полимеризации, использовали автоматический жидкостный сцинтилляционный спектрометр LS-250 «Beckman». Навеску 0,1 г ПЭ растворяли при нагревании до 150 – 160° в счетной ампуле, выполненной из бескалиевого стекла, в 15 мл сцинтилляционной жидкости, представляющей собой раствор, содержащий 4 г 2,5-диенилоксазола и 0,1 г 2,2-фенилен-бис-5-фенилоксазола в 1 л декалина. После полного растворения полимера счетные ампулы перед измерением радиоактивности охлаждали до комнатной температуры; выпадающий при этом гель ПЭ был равномерно пропитан сцинтилляционной жидкостью, что подтверждено постоянными значениями радиоактивности, измеренными для одного образца в интервале нескольких часов. Суммарное количество металло-полимерных связей (МПС) в ПЭ $N_{МПС}$ — «активных» (катализатор — макромолекула) плюс «неактивных» (образующихся за счет переноса цепи на триэтилалюминий), взаимодействие которых со стоппером (меченым спиртом), так же как и в случае «активных» связей, приводит к введению метки в полимер, определяли по формуле

$$N_{МПС} = \frac{K_n AG}{a}, \quad (1)$$

где K_n — величина изотопного кинетического эффекта, A — радиоактивность ПЭ, $имп/мин \cdot г$; G — концентрация ПЭ в реакционном объеме к моменту обрыва, $г/л$; a — удельная радиоактивность C_2H_5OT , $имп/мин \cdot моль$. Размерность $N_{МПС}$, рассчитанная по формуле (1), выражена в молях на литр; в дальнейшем мы будем пользоваться размерностью $моль/моль Ti$, пересчет численных значений $N_{МПС}$ в которую легко сделать, зная используемые в опытах концентрации катализаторов и содержание Ti в них.

Для определения значений отношений констант скоростей элементарных актов ограничения роста полимерной цепи к константе скорости роста k_p была использована схема процесса, предполагающая, что обрыв расступшей материальной цепи происходит при участии мономера (с константой скорости k_o^m), примесей, алюминийорганического соединения (АОС) (с константой k_o^{Al}) и спонтанно (с константой k_o^{sp}) [7–9]. С этой целью проводили изучение зависимостей

$$1/\bar{P}_o = f(1/c_m) \text{ и } 1/\bar{P}_o = f(c_{Al}^{1/2})$$

(так как триэтилалюминий димеризован в углеводородном растворе [10]).

Здесь \bar{P}_o — средневязкостная степень полимеризации ПЭ; c_m — концентрация этилена, равная $(0,363\text{--}3,963) \cdot 10^{-1}$ и c_{Al} — концентрация $Al(C_2H_5)_3$, равная $(0,0877\text{--}4,385) \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Из рис. 1 по методике, описанной в работах [8, 9], с помощью метода наименьших квадратов были определены значения отношений констант с точностью до коэффициента полидисперсности $\gamma' = \bar{M}_v / \bar{M}_n$, которые при 70° для системы $TiCl_4/MgO$ (0,6% Ti) — $Al(C_2H_5)_3$ оказались равными:

$$1/\gamma' \cdot k_o^m/k_p = 9,30 \cdot 10^{-6}; \quad 1/\gamma' \cdot k_o^{Al}/k_p = 3,22 \cdot 10^{-6} \text{ моль}^{1/2}/\text{л}^{1/2};$$

$$1/\gamma' \cdot k_o^{cu}/k_p = 6,17 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

В табл. 1 представлены результаты определения молекулярных весов образцов ПЭ методом светорассеяния. Для сравнения приводятся значения \bar{M}_v . Как видно, значения \bar{M}_v , найденные из измерений $[\eta]$ и \bar{M}_w , оп-

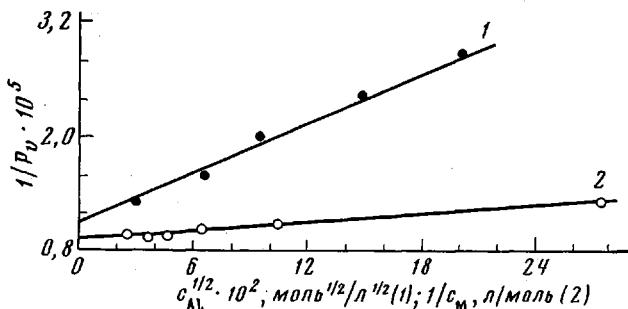


Рис. 1. Влияние концентрации $Al(C_2H_5)_3$ (1) и моно-
мера (2) на P_v полиэтилена, полученного в присутствии $TiCl_4/MgO$ (0,6% Ti) — $Al(C_2H_5)_3$ при 70°:

1 — $c_M = 0,0363; c_{Ti} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; t_{\text{пол}} = 100 \text{ мин.}; 2 — c_{Ti} = -1,25 \cdot 10^{-5}; c_{Al} = 8,77 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; t_{\text{пол}} = 100 \text{ мин.}; Al/Ti = 70,2$

ределенные по светорассеянию, в пределах погрешности определения M высокомолекулярного ПЭ удовлетворительно совпадают. Поэтому представляется возможным заменить коэффициент γ' в выражениях для соотношений констант на более часто употребляющийся коэффициент полидисперсности $\gamma = \bar{M}_w / \bar{M}_n$.

Полученные данные позволяют по известным уравнениям [7, 8] рассчитать соотношение скоростей основных реакций ограничения роста макромолекулярной цепи, которое для изучаемой катализитической системы при 70°, $c_M = 0,0363$ и $c_{Al} = 8,77 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ (или $c_{Al} = 1 \text{ г/л}$) можно записать

Таблица 1

Результаты определения \bar{M}_v по измерениям $[\eta]$, \bar{M}_w и \bar{M}_n по светорассеянию
растворов ПЭ, синтезированного на катализитической системе $TiCl_4/MgO$
(0,6% Ti) — $Al(C_2H_5)_3$, при 70°
($c_{\text{кат}}$ и $c_{Al} = 0,1 \text{ г/л}; Al/Ti = 70,2$)

Образец, №	$c_M, \text{ моль/л}$	Время полимеризации, мин.	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\gamma = \bar{M}_w / \bar{M}_n$
1	0,2163	100	2868	2920	1000	2,9
2	0,2163	7	2089	2190	440	5,0
3	0,0363	100	2068	1950	640	3,0
4 *	0,0363	100	1385	1440	480	3,0

* $c_{\text{кат}}$ и $c_{Al} = 1 \text{ г/л}$.

в виде следующего ряда:

$$w_o^M : w_o^{Al} : w_o^{C\pi} = 5,5 : 4,9 : 1,0.$$

Принципы, положенные в основу метода определения концентрации АЦ на поверхности гетерогенных комплексных металлоорганических катализаторов введением метки в полимерную цепь, излагаются в ряде работ, например [11—14].

Как справедливо отмечают авторы [14], к основным трудностям в случае использования спиртов, меченых тритием по гидроксилу, относятся: 1) необходимость учета образующихся в ходе полимеризации за счет переноса цепи с АОС «неактивных» МПС, взаимодействие которых со стоппером (меченым спиртом), так же как и в случае «активных» связей ка-

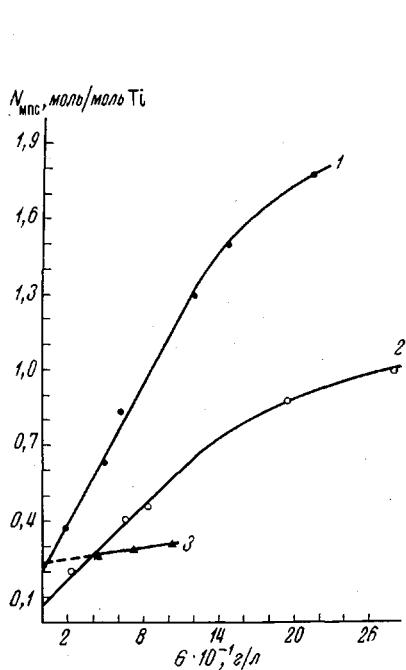


Рис. 2. Влияние выхода полимера на разных катализаторах на содержание МПС в ПЭ при 70°:

скат и $c_{Al}=1$ г/л; $c_m=0,0363$ моль/л (общ=1 ат), катализатор $TiCl_4/MgO$ (1, 2) и $TiCl_4/Al_2O_3$, SiO_2 (3); 1 — 0,6; 2 — 2,75; 3 — 3,71% Ti

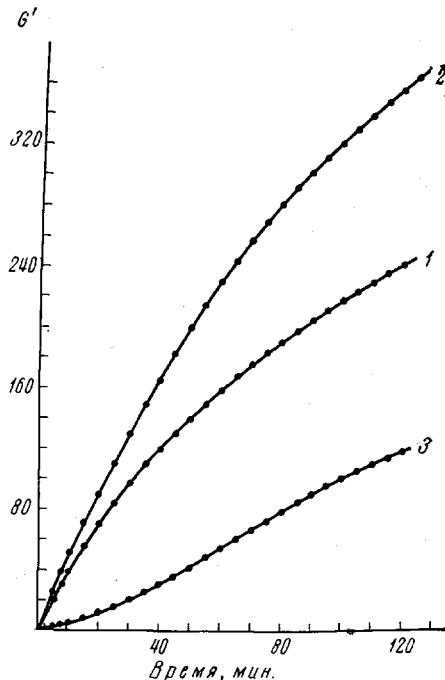


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации этилена на разных катализаторах

Сокатализатор $Al(C_2H_5)_3$; c_{Al} и скат = 1 г/л, $c_m=0,0363$ моль/л (общ=1 ат), 70°. Пояснение кривых см. рис. 2. G' — выход, г ПЭ/катализатора

тализатор — углерод, приводит к введению метки в полимер; 2) необходимость введения поправки на величину изотопного кинетического эффекта K_k , который может иметь место за счет реакций изотопного обмена между легким изотопом водорода и тритием.

K_k оценивали по изменению радиоактивности полимера при изменении времени, в течение которого стоппер вводится в реакционную среду [11, 12]. Значения K_k , полученных нами при обрыве полимеризации этилена на двух катализитических системах, представлены в табл. 2.

Видно, что величина K_k в наших экспериментальных условиях равна 1,25—1,33; как известно, методики определения числа АЦ с помощью меченых спиртов в случае «типичных» циглеровских систем дают значения $K_k=1,0—4,5$ [14]. Для повышения надежности определений опыты по

Таблица 2

Значения изотопного кинетического эффекта
 (Условия полимеризации: $c_m = 0,0363$ моль/л; $c_{\text{кат}} \text{ и } c_{\text{Al}} = 1$ г/л;
 100 мл н-гептана; 70°)

Система	$\tau_{\text{пол}}$ до обрыва, мин.	Время *, мин.	$A \cdot 10^{-5}$, $\frac{\text{имп}}{\text{мин} \cdot \text{с}}$	K_u
TiCl_4/MgO (0,6% Ti)— $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	55	0,5	0,796	1,059
		15	0,988	$\frac{1,059}{0,796} = 1,33$
		30	1,059	
		45	1,084	
		60	1,040	
$\text{TiCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 (3,71% Ti)— $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	75	0,5	2,066	2,584
		15	2,325	$\frac{2,584}{2,066} = 1,25$
		30	2,584	
		45	2,530	
		60	2,582	

* Время, в течение которого $\text{C}_2\text{H}_5\text{OT}$ вводится в реакционную среду.

полимеризации с последующим обрывом $\text{C}_2\text{H}_5\text{OT}$ проводили в условиях, когда c_{Al} составляла $8,77 \cdot 10^{-3}$ моль/л (1 г/л), т. е. на порядок превышала обычно используемую в наших кинетических экспериментах. Это позволяло увеличить относительную долю макромолекул, ограничение роста которых происходило за счет переноса с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, а тем самым и радиоактивность ПЭ.

С целью учета «неактивных» МПС мы изучали кинетику накопления суммарного количества всех МПС, так же как и в работе [13], по измерениям радиоактивности образцов ПЭ, полученных за различное время полимеризации $\tau_{\text{пол}}$, т. е. исследовали зависимость $N_{\text{МПС}}$ от выхода (концентрации) ПЭ к моменту обрыва.

Результаты изучения зависимости $N_{\text{МПС}} = f(G)$ для ряда катализаторов представлены на рис. 2, причем для катализаторов на носителе MgO данная зависимость изучалась в интервале $\tau_{\text{пол}}$, равном 5—100 мин., т. е. «моделировалась» полная кинетическая кривая опыта полимеризации за $\approx 1,5$ часа, а для катализаторов на алюмосиликate, полимеризация этилена в присутствии которого, как было показано нами в работе [3], протекает с возрастанием скорости до стационарного значения,— только в интервале $\tau_{\text{пол}}$, соответствующем стационарному участку кинетической кривой (50—100 мин. при 70°). Из рис. 2 видно, что после накопления в реакционном объеме 13—15 г ПЭ (в наших условиях эксперимента) относительная доля МПС в полимере начинает убывать с ростом выхода ПЭ (кривые 1, 2). Данная закономерность, связанная с уменьшением скорости реакции переноса цепи с АОС в ходе полимеризации вследствие влияния топохимических факторов, уже обсуждалась в [13]. Экстраполяция прямолинейных участков кривых, представленных на рис. 2, к нулевой концентрации ПЭ позволяет определить стационарную концентрацию АЦ $c_{\text{ст}}$ на поверхности изучаемых «нанесенных» катализаторов, а последующее использование известного уравнения [7]:

$$w_{\text{пол}}^{\text{ст}} = k_p c_{\text{ст}} \cdot c_m, \quad (2)$$

где $w_{\text{пол}}^{\text{ст}}$ — скорость полимеризации на стационарном участке кинетической кривой (моль $\text{C}_2\text{H}_4/\text{моль Ti} \cdot \text{сек}$), определенная из данных, представленных на рис. 3, позволяет рассчитать константы скорости роста макро-

молекулярной цепи при полимеризации этилена в их присутствии. Зная значения $k_p = 2380 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ и коэффициента полидисперсности $\gamma = 3,0$ и используя приведенные выше значения отношений констант, легко рассчитать численные значения констант скоростей реакций ограничения роста полимерной цепи для случая катализитической системы TiCl_4/MgO (0,6% Ti) — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. При 70° они оказались равными: $k_o^{\text{M}} = 6,64 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$; $k_o^{\text{Al}} = 2,30 \cdot 10^{-2} \text{ л}^{1/2}/\text{моль}^{1/2}\cdot\text{сек}$, $k_o^{\text{cr}} = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$. Представляется интересным сравнить полученное значение k_o^{Al} с ее величиной, вычисленной непосредственно из результатов изучения зависимости $N_{\text{МПС}} = f(G)$. Определив из данных рис. 3 (кривая 1) значение скорости ограничения роста триэтилалюминием, равное:

$$w_0^{\text{Al}} = \frac{\partial (N_{\text{МПС}} - c_{\text{cr}})}{\partial \tau_{\text{пол}}} \quad (3)$$

легко по известному уравнению

$$w_0^{\text{Al}} = k_o^{\text{Al}} c^* c_{\text{Al}}^{1/2} \quad (4)$$

определить величину k_o^{Al} , которая для интервала $\tau_{\text{пол}} = 0 - 7 \text{ мин.}$, в котором соблюдаются условия: 1) действует стационарная концентрация АЦ; 2) скорость переноса с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, пропорциональная выходу полимера, равна $2,90 \cdot 10^{-2} \text{ л}^{1/2}/\text{моль}^{1/2}\cdot\text{сек}$.

Комбинируя результаты определения «конечных групп» в ПЭ с приведенными данными о соотношении основных реакций ограничения роста полимерной цепи, можно определить абсолютное число макромолекул ПЭ ($N_{\text{ПЭ}}$) в полученной навеске полимера, используя формулу

$$N_{\text{ПЭ}} = \frac{(N_{\text{МПС}} - c^*)}{w_0^{\text{Al}}} \sum w_{\text{jop}}, \quad (5)$$

где c^* — действующая в данный момент времени концентрация АЦ, которую можно легко определить из значения скорости полимеризации на данном участке кинетической кривой, допуская, что k_p не изменяется в ходе полимеризации [13]; $w_0^{\text{Al}} / \sum w_{\text{jop}}$ — доля скоро-

сти ограничения роста полимерной цепи $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ от суммы всех скоростей ограничения роста, определяемая из полученного соотношения скоростей основ-

Таблица 3
Кинетические параметры реакции роста при полимеризации этилена на некоторых гетерогенных катализитических системах Циглера — Нatta

Катализитическая система	$s_{\text{Дж}}$ $\text{л}^{1/2}$	$T, ^\circ\text{C}$	$c^*,$ моль	$k_p,$ $\text{л/моль}\cdot\text{сек}$		Литература
				моль Ti моль	$\frac{\text{моль}}{\text{моль катализатора}}$	
$\text{TiCl}_4/\text{MgO}(0,6\% \text{ Ti}) - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	33,0	70	2,40 · 10 ⁻¹	2,62 · 10 ⁻⁵	7,9 · 10 ⁻⁷	2380
$\text{TiCl}_4/\text{MgO}(2,75\% \text{ Ti}) - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	25,8	70	7,0 · 10 ⁻²	4,01 · 10 ⁻⁵	1,55 · 10 ⁻⁶	2050
$\text{TiCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2(3,71\% \text{ Ti}) - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	218	70	2,35 · 10 ⁻¹	1,82 · 10 ⁻⁴	8,3 · 10 ⁻⁷	—
$\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	—	54	1,4 · 10 ⁻²	5,8 · 10 ⁻⁵	—	107
$\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	—	70	5,4 · 10 ⁻³	3,5 · 10 ⁻⁵	—	127
$\gamma\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$	—	40	1,5 · 10 ⁻²	9,7 · 10 ⁻⁵	—	440
						[15]
						[16]
						76,5

ных реакций ограничения роста, а затем, зная выход полимера, можно определить и его среднечисленный молекулярный вес. Значение \bar{M}_n , вычисленного таким образом (т. е. при использовании результатов изучения кинетики полимеризации, вискозиметрии и применения метода меченых атомов), для условий полимеризации, отвечающих образцу 4 в табл. 1, оказалось равным 440 000, т. е. хорошо совпадает с результатом определения \bar{M}_n по светорассеянию, что подтверждает, на наш взгляд, достоверность полученных результатов. В табл. 3 представлены результаты определения c_{ct}^* и k_p при полимеризации этилена на ряде наших катализаторов и аналогичные данные, имеющиеся в литературе для некоторых «типичных» систем Циглера — Натта. Из табл. 3 видно, что в случае катализаторов на носителе MgO, содержащем 0,6% титана, и алюмосиликате, поверхность которых, как было показано в [3], является достаточной для размещения всего нанесенного титана, доля «активного» титана составляет 21—23% от всего его количества, в то время как для «типичных» катализаторов Циглера — Натта доля АЦ не превышает нескольких процентов от весового количества соединения переходного металла; величина k_p при полимеризации этилена в присутствии катализаторов на носителе MgO в несколько раз превышает ее значения для «типичных» циглеровских систем. Эти два обстоятельства делают понятным тот факт, что выход ПЭ с 1 г Ti, как мы это показали в работе [3], при использовании катализаторов на MgO в 10—40 раз превышает значения выходов для таких систем, как $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_3$ и $TiCl_3 - Stauffer-AA - Al(C_2H_5)_3$. Сравнение величин концентраций АЦ на поверхности двух катализаторов на носителе MgO, содержащих соответственно 0,6 и 2,75% Ti, показывает, что для первого (I) из них относительная мольная доля «активного» титана в три раза выше, чем для второго (II). Данная закономерность подтверждает ранее высказанное нами мнение [3] о том, что удельная поверхность II является недостаточной для размещения всего «нанесенного» титана, значительная часть которого «блокирована» в порах носителя. В свете сказанного не удивительно, что выход ПЭ с 1 г II, как это видно из рис. 3, всего лишь в 1,5 раза выше значения выхода полимера с 1 г I, хотя содержание титана в II в 4,6 раза выше, чем в I. Что же касается катализатора на алюмосиликатном носителе, приготовленном по той же методике, что и на MgO [1], k_p полиэтиленовой цепи в присутствии которого оказалась величиной одного порядка со значениями k_p для «типичных» систем, то более высокий выход ПЭ с 1 г Ti на нем [3] объясняется более высокой долей «работающего» титана и его более высокой удельной поверхностью по сравнению с циглеровскими катализаторами.

Полученные значения концентрации АЦ на поверхности изучаемых «нанесенных» катализаторов и констант элементарных актов процесса полимеризации этилена в их присутствии, так же как и результаты изучения влияния химической природы носителей на скорость процессов восстановления титана и связанный с ними степень дезактивации каталитических систем [3], т. е. факторы, определяющие каталитическую активность, а также свойства синтезируемого ПЭ [2], свидетельствуют в пользу того, что некоторые носители (например MgO) не являются инертной «подложкой», а входят в состав каталитических комплексов в виде своеобразных сложных лигандов и влияют на их реакционноспособность.

Научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
16 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Коробова, М. И. Лейтман, Е. Я. Парамонков, Л. Г. Стефанович, А. А. Баулин, Н. М. Чирков, А. С. Семенова, Пласт. массы, 1973, № 3, 3.
2. Е. Я. Парамонков, М. И. Лейтман, Н. М. Коробова, А. А. Баулин, Л. Г. Стефанович, А. С. Семенова, Е. И. Наливайко, И. Н. Андреева, Пласт. массы, 1973, № 5, 3.
3. А. А. Баулин, А. С. Семенова, Л. Г. Стефанович, Н. М. Чирков, А. В. Стafeев, Высокомолек. соед., A16, 2688, 1974.

4. Л. Ф. Шалаева, И. А. Марахонов, А. Н. Веселовская, Н. М. Домарева, П. А. Ильченко, А. С. Семенова, И. И. Николаева, Пласт. массы, 1965, № 4, 5.
 5. B. Zimm, J. Chem. Phys., 16, 1099, 1948.
 6. B. Zimm, J. Chem. Phys., 16, 1093, 1948.
 7. В. И. Цветкова, А. П. Фирсов, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, 142, 149, 1962.
 8. Л. А. Новокшонова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1178.
 9. Л. А. Новокшонова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 7, 898, 1965.
 10. Н. Н. Корнеев, А. Ф. Попов, Б. А. Кренцель, Комплексные металлоорганические катализаторы, «Химия», 1969.
 11. C. F. Feldman, E. Perry, J. Polymer Sci., 46, 217, 1960.
 12. H. Schnecko, K. A. Yung, L. Grosse, Makromolek. Chem., 148, 67, 1971.
 13. K. A. Yung, H. Schnecko, ibid., 154, 227, 1972.
 14. Ю. И. Ермаков, В. А. Захаров, Успехи химии, 41, 377, 1972.
 15. Н. М. Чирков, Доклады Юбилейной сессии по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1970, стр. 46.
 16. B. M. Grieveson, Makromolek. Chem., 84, 93, 1965.
-