

Как известно [1], температура  $T_c$  перехода глобула — клубок определяется из условия совпадения горизонтальной секущей на рис. 2 (которая проводится так, чтобы заштрихованные на рисунке площади были равны) с осью абсцисс. Из рис. 2 непосредственно видно, что в рассматриваемом случае  $T_c > \theta$  и что в точке перехода средняя концентрация мономерных звеньев в глобуле  $n_0$  не мала (графический способ определения  $n_0$  показан на рис. 2), т. е. предпереходные явления в глобулярной фазе отсутствуют. Таким образом, в сополимере с редко рассеянными притягивающимися звеньями переход глобула — клубок является резким фазовым переходом первого рода, при котором объемная доля  $\vartheta$ , занимаемая мономерными звеньями в макромолекуле, меняется от значения порядка единицы ( $\vartheta \sim 1$ ) до весьма малого клубкового значения ( $\vartheta \sim N^{1-3v}$ ;  $v = 3/5$ ;  $N$  — число звеньев в макромолекуле).

В достаточно концентрированном растворе сополимера рассматриваемый эффект будет проявляться в выпадении раствора в плотный осадок непосредственно из хорошего растворителя (минуя стадию  $\theta$ -растворителя).

В данной работе мы коротко рассмотрели лишь одну из характерных особенностей поведения растворов статистических сополимеров. Полученный результат показывает, что более систематическое изучение объемных эффектов в таких системах было бы весьма интересным.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
19 XII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Либшиц, А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов, Успехи физ. наук, 127, 353, 1979.
2. W. H. Stockmayer, L. Moore, M. Fixman, B. N. Epstein, J. Polymer Sci., 16, 517, 1955.
3. D. Froelich, H. Benoit, Makromolek. Chem., 92, 224, 1966.
4. A. R. Хохлов, Polymer, 19, 1387, 1978.
5. P. G. de Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics, N. Y., 1979.
6. Дж. Майер, М. Геннерт-Майер, Статистическая механика, Изд-во иностр. лит., 1952.

УДК 541.64:547(313.2+258.2)

#### ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НАНЕСЕННЫХ ТИТАНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

*Баулин А. А., Бабаина Е. В., Малькова Г. Я.,  
Вышинская Л. И., Иванчев С. С.*

Ранее [1] было установлено, что предварительная выдержка («старение») нанесенных титановых катализаторов с алюминийорганическими соединениями (АОС), служащими сокатализаторами, приводит к уменьшению активности образующихся каталитических систем в полимеризации этилена. Поскольку при восстановлении закрепленных на поверхности минеральных носителей галогенидов титана триэтилалюминием (ТЭА) в реакционной зоне образуются и накапливаются этилалюминий-галогениды [2], в присутствии которых скорость полимеризации этилена на наиболее активных нанесенных катализаторах (на основе носителя MgO), как показано нами в работе [3], значительно ниже, чем в присутствии ТЭА, выявленный результат нельзя однозначно объяснить только понижением валентности титана в активных центрах каталитической системы при ее «старении».

Цель настоящей работы – установление взаимосвязи исходного валентного состояния титана в нанесенных циглеровских катализаторах с их активностью при полимеризации этилена. Для этого определяли полимеризационную активность катализаторов, предварительно обработанных ТЭА и освобожденных от побочных продуктов указанного взаимодействия.

Использовали методики приготовления нанесенных катализаторов (на носителях  $MgO$  и алюмосиликате), описанные в работе [4], определения их удельной поверхности  $s_{уд}$  [5], химического состава, в частности содержания титана в степенях окисления  $Ti(IV)$ ,  $Ti(III)$  и  $Ti(II)$  [1, 5], проведения полимеризации этилена [5]. Обработку катализаторов до полимеризации ТЭА проводили при перемешивании в среде  $\pi$ -гексана в металлическом реакторе (0,2 л), снабженном металлокерамическим фильтром для отделения жидкой фазы, в условиях, эквивалентных оптимальным условиям полимеризации этилена на данных катализаторах [1, 5] – при температуре 70° и мольных соотношениях  $Al : Ti = 15 : 1 - 150 : 1$ . Время обработки 1 час. Избыточное количество ТЭА и продукты взаимодействия удаляли с поверхности катализаторов трех- и четырехкратной промывкой  $\pi$ -гексаном до отсутствия в нем следов  $Al$ .  $\bar{M}_n$  рассчитывали из значений его характеристической вязкости, измеренной при 135° в декалине, по формуле, приведенной в работе [6].

В таблице представлены результаты количественного определения титана различных валентных состояний в образцах нанесенных катализаторов, подвергнутых обработке ТЭА описанным способом до начала полимеризации (исходные катализаторы, не обработанные ТЭА, содержат титан лишь в форме  $Ti(IV)$  [1]), а также значения выхода ПЭ, полученного на этих катализаторах, в том числе дополнительно активированных на стадии полимеризации ТЭА. Кинетические кривые соответствующих опытов полимеризации, выражающие зависимость эффективной константы скорости брутто-реакции полимеризации  $k_{эф}$  от времени полимеризации, приведены на рисунке (значения  $k_{эф}$  вычисляли как и в работе [1]).

Из таблицы видно, что количество общего  $Ti$  в образцах исходных и обработанных ТЭА нанесенных катализаторов практически одинаково. Из этого следует важный вывод об отсутствии «срыва» химически фиксированного на поверхности минеральных носителей титана при его взаимодействии с АОС. Данное взаимодействие не приводит, по всей видимости, также к разрыву связи «носитель – титан», так как значительная разница в активности катализаторов на основе инертного носителя алюмосиликата и обладающего промотирующим действием носителя  $MgO$  [6] присуща и нанесенным катализаторам, предварительно восстановленным АОС.

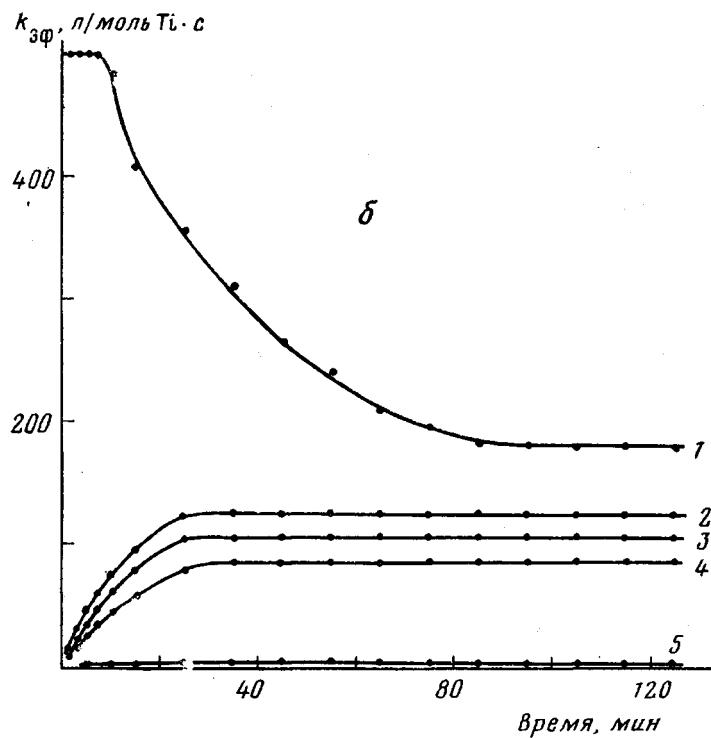
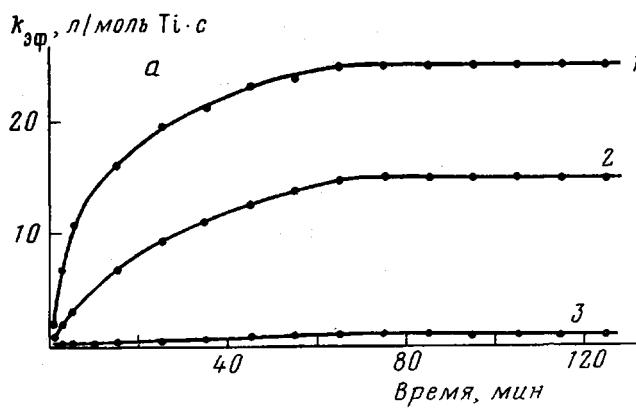
Образцы обоих нанесенных катализаторов, обработанных ТЭА, облашают, как видно из таблицы и рисунка, низкой активностью, значительно повышающейся при активации их на стадии полимеризации ТЭА; в несколько раз повышается при этом и ММ синтезируемого ПЭ. Интересно, что активность индивидуальных восстановленных катализаторов стабильна во времени, что позволяет уподобить их однокомпонентным катализаторам полимеризации этилена, получаемым нанесением органических производных титана на носитель  $SiO_2$ , [7].

Предварительная обработка нанесенных катализаторов АОС и связанное с этим понижение исходной средней валентности находящегося в их составе титана с 4 до 3 и ниже приводят к существенному (1,5–4 раза) снижению их суммарной полимеризационной активности, тем большему, чем глубже степень восстановления титана, как это видно на примере катализатора  $TiCl_4-MgO$ .

Сравнение кинетических кривых полимеризации этилена, соответствующих образцам данного катализатора, отличающимся исходной средней валентностью титана, показывает в первую очередь значительно более высокую начальную активность образца, содержащего четырехвалентный титан, и более высокую скорость реакции инициирования полимеризации

**Влияние предварительного восстановления титана (закрепленного на поверхности носителей) триэтилалюминием на активность нанесенных катализаторов в полимеризации этилена (Сокатализатор  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , растворитель  $n$ -гептан ( $0,1 \text{ л}$ );  $p_{\text{общ}}=0,39 \text{ МПа}, 70^\circ$ )**

Катализатор — носитель	$s_{\text{уд.}}$ $\text{м}^2/\text{г}$	Содержа- ние Ti(IV), вес. %	Восстановление нанесенных катализаторов ТЭЛ до полимеризации							Полимеризация этилена				
			$\text{Al : Ti,}$ $\frac{\text{моль}}{\text{моль}}$	$s_{\text{уд.}}$ $\text{м}^2/\text{г}$	Содержание Ti в катализаторах			средняя валент- ность Ti	$c_{\text{кат}},$ $\text{г}/\text{л}$	$c_{\text{TЭА}},$ $\text{г}/\text{л}$	$\text{Al : Ti,}$ $\frac{\text{моль}}{\text{моль}}$	Выход ПЭ за 100 мин, $\text{кг}/\text{Ti, г}$	$\overline{M}_v \cdot 10^{-3}$	
					общий Ti, вес. %	Ti(IV)	Ti(III)	Ti(II)	мол. %					
$\text{TiCl}_4-\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$	218	3,71	—	218	3,71	100	—	—	4,0	0,151	0,201	15,1 : 1	16,90	3035
			15 : 1	210	3,73	12	62	26	2,86	0,159	0,224	15,9 : 1	10,20	3430
			15 : 1	210	3,73	12	62	26	2,86	1,398	—	—	0,88	1385
$\text{TiCl}_4-\text{MgO}$	33,0	0,60	—	33,0	0,60	100	—	—	4,0	0,104	0,204	138 : 1	237,00	2635
			15 : 1	35,5	0,61	21	76	3	3,18	0,112	0,226	139 : 1	93,50	2846
			75 : 1	34,3	0,59	16	78	6	3,10	0,101	0,213	150 : 1	78,80	2887
			150 : 1	34,7	0,60	14	76	10	3,04	0,105	0,210	140 : 1	64,00	3035
			150 : 1	34,7	0,60	14	76	10	3,04	1,166	—	—	3,41	720



Кинетические кривые полимеризации этилена на катализаторах  $TiCl_4-Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  (а) и на  $TiCl_4-MgO$  (б) с различной средней валентностью титана до полимеризации:

Средняя валентность: а — 4,0 (сокаталитор ТЭА) (1); 2,86 (сокаталитор ТЭА) (2); 2,86 (без сокаталитора) (3); б — 4,0 (1); 3,18 (2); 3,10 (3); 3,04 (4, 5); 1—4 — сокаталитор ТЭА, 5 — без сокаталитора. Условия полимеризации те же, что и в таблице

в его присутствии (на кривой отсутствует участок «разгона» процесса). По нашему мнению, это свидетельствует о возможном вхождении в состав наиболее реакционноспособных активных комплексов полимеризации титана в достаточно высоких степенях окисления.

Рассмотренные экспериментальные результаты, однозначно выявившие влияние исходной валентности титана, закрепленного на поверхности носителей, на полимеризационную активность нанесенных циглеровских катализаторов, указывают на нецелесообразность стадии предваритель-

ного восстановления компоненты переходного металла (или стадии комплексообразования с АОС) как необходимого условия формирования активных катализаторов этого типа в отличие от имеющихся в литературе таких рекомендаций для обычных гетерогенных катализитических систем Циглера — Натта [8].

Охтинское научно-производственное объединение  
«Пластполимер» ,

Поступила в редакцию  
26 XII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Баулин, Е. И. Новикова, Г. Я. Малькова, В. Л. Максимов, Л. И. Вышинская, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., A22, 181, 1980.
2. D. D. Eley, D. A. Keir, R. Rudham, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, J. Phys. Chem., 71, 1685, 1976.
3. А. Г. Родионов, А. А. Баулин, А. Л. Гольденберг, Ю. М. Завьялов, И. Н. Андреева, С. С. Иванчев, Пласт. массы, 1979, № 4, 11.
4. А. А. Баулин, С. С. Иванчев, Л. Д. Ужинова, Н. А. Платэ, И. Н. Андреева, Л. В. Машкова, Авт. свид. 614115, 1977; Бюлл. изобретений, 1978, № 25, 103.
5. А. А. Баулин, А. С. Семенова, Л. Г. Стефанович, Н. М. Чирков, А. В. Страфеев, Высокомолек. соед., A16, 2688, 1974.
6. А. А. Баулин, В. Н. Соколов, А. С. Семенова, Н. М. Чирков, Л. Ф. Шалаева, Высокомолек. соед., A17, 46, 1975.
7. D. G. H. Ballard, Advances in Catalysis, 23, 163, 1973.
8. J. Pasquon, Pure and Appl. Chem., 15, 465, 1967.

УДК 541.64:539.3

### ОРИЕНТАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ МАЛЫХ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ДЕФОРМАЦИЯХ

Баринов В.Ю.

Ориентация макромолекул является одним из показателей структурных превращений в полимерах при деформации [1]. В ПЭ ориентационные процессы изучены разными методами [2—4]. Относительное содержание элементов структуры, ориентированных вдоль направления растяжения, в большинстве работ определяли при больших степенях вытяжки образца [3, 4], когда перестройка исходной надмолекулярной организации завершена и в полимере развивается деформация сформировавшейся фибрillлярной структуры. В то же время, изучению ориентации при развитии процессов перестройки в сферолитной организации ПЭ уделяли сравнительно мало внимания.

Данная работа посвящена изучению ориентационных процессов в ПЭ высокой и низкой плотности в области деформаций, соответствующих начальным стадиям перестройки исходной надмолекулярной структуры при растяжении.

Исследовали ПЭ высокой и низкой плотности марок 21006-075 и 15303-003 соответственно. Образцы вырезали в виде двойных лопаток из пленок толщиной 250—280 мкм, полученных формированием из расплава. Деформирование проводили в рамке, помещенной в кюветную камеру спектрофотометра UR-20. Ориентацию кристаллической фазы ПЭ определяли при измерении дихроизма полосы поглощения 1894 см<sup>-1</sup>, поляризованной вдоль оси *a* кристаллографической решетки полимера [2]. Результаты представляли в виде зависимости параметра ориентации *f<sub>a</sub>* от относительной деформации *e* образца. Величину *f<sub>a</sub>* определяли по формуле

$$f_a = \frac{D-1}{D+2},$$

где *D* — дихроизм полосы поглощения 1894 см<sup>-1</sup> [2].