

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XXIII

1981

№ 10

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:546.821:547.313

ВЗАИМОСВЯЗЬ ГЛУБИНЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТИТАНА
С ЧИСЛОМ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И ИХ РЕАКЦИОННОЙ
СПОСОБНОСТЬЮ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА
НА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОМ НАНЕСЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Баулин А. А.

Известно [1], что процессы формирования и функционирования активных центров циглеровских катализитических систем полимеризации олефинов тесно связаны с восстановлением соединений переходных металлов алюминийорганическими соединениями. Ранее нами было показано, что при закреплении соединений титана на поверхности магнийсодержащих носителей восстановление переходного металла алюминийорганическими соединениями значительно замедляется [2], а реакционная способность активных центров полимеризации этилена в акте роста макроцепи ПЭ в несколько раз увеличивается [3, 4] по сравнению с классическими циглеровскими катализаторами. Однако прямой корреляции между числом активных центров и глубиной восстановления титана в работах [2–4] найдено не было.

В настоящей работе нами впервые на примере полимеризации этилена под действием высокоэффективной нанесенной катализитической системы $TiCl_4/MgO - Al(C_2H_5)_3$ показано, что число ее активных центров и в меньшей степени их реакционная способность в элементарных реакциях полимеризационного процесса зависят от глубины восстановления переходного металла. В таблице представлены экспериментальные данные по значениям числа активных центров роста c_p^* , а также констант скоростей реакций роста макроцепи ПЭ k_p и ограничения ее роста триэтилалюминием k_o^{Al} при полимеризации этилена на образцах катализатора $TiCl_4/MgO$ (содержащих 0,60 вес.% общего Ti), различающихся валентностью нане-

Кинетические характеристики полимеризации этилена

(Растворитель *n*-гептан (0,4 л); давление 0,39 МПа; $[TiCl_4/MgO] = 1 \cdot 10^{-4}$,
 $[Al(C_2H_5)_3] = 2 \cdot 10^{-4}$ кг/л; 343К)

Содержание титана различной валентности в катализаторе, мол.% от общего Ti			Средняя валентность титана	Скорость полимеризации, кг ПЭ/кг Ti·с	c_p^* , моль/моль Ti	k_p , л/моль·с	k_o^{Al} , л ^{0,5} /моль ^{0,5} ·с
Ti ⁴⁺	Ti ³⁺	Ti ²⁺					
65	35	—	3,65	63	0,21	2380	0,029
14	76	10	3,04	16	0,07	1810	0,020

Приложение. Ошибка определения значений c_p^* , k_p , k_o составляет $\pm(5-10)$ отн.%.

сенного титана, задаваемой условиями приготовления катализаторов и проведения полимеризации [2, 5]. Все указанные кинетические характеристики определены радиохимическим методом по формулам, приведенным в работах [3, 4], в интервале времени полимеризации, соответствующем максимальной стационарной активности катализаторов [2, 5].

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что условия, исключающие глубокое восстановление переходного металла, являются важным фактором повышения степени его использования в активных центрах нанесенных катализаторов полимеризации этилена, а следовательно, увеличение их производительности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976, с. 13.
2. Баулин А. А., Новикова Е. И., Малькова Г. Я., Максимов В. Л., Вышинская Л. И., Иванчев С. С. Взаимосвязь процессов восстановления титана в нанесенных циглеровских катализаторах с их активностью при полимеризации этилена.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 181.
3. Baulin A. A., Rodionov A. G., Ivanchev S. S., Domareva N. M. The Number of Propagating Species and Some Rate Constants of Elementary Acts for the Polymerization of Ethylene and α -Olefins Using Supported Liegler Catalysts.— Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 10, p. 937.
4. Баулин А. А., Буданова М. А., Иванчев С. С., Соколов В. Н., Ерофеев Б. В.— Кинетические характеристики реакции роста при полимеризации этилена на высокоеффективных магнийсодержащих катализитических системах циглеровского типа.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1654.
5. Баулин А. А., Бабаина Е. В., Малькова Г. Я., Вышинская Л. И., Иванчев С. С. Влияние условий приготовления нанесенных титановых катализаторов на их активность в процессе полимеризации этилена.— Высокомолек. соед. Б, т. 23, № 1, с. 62.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступило в редакцию
5.XII.1980

УДК 541.64:547.322

«ПОРОГОВОЕ» ЯВЛЕНИЕ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,1,2,3-ТЕТРАХЛОРБУТАДИЕНА-1,3 ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Жулин В. М., Макарова З. Г., Климентова Н. В.

1,1,2,3-Тетрахлорбутадиен-1,3 (ТХБ) полимеризуется без добавления инициаторов с образованием полимеров со структурой главным образом 1,4-присоединения и с $M \sim 10\,000$ только при высоких давлениях [1]. Кинетические измерения с использованием герметически закрытых тefлоновых ампул и мономера, освобожденного от кислорода пропусканием очищенного аргона или азота, приведены на рисунке. Выходы полимера определяли взвешиванием остатка после удаления непрореагировавшего ТХБ в вакууме при комнатной температуре. Скорости полимеризации оценивали по участкам кривых с наибольшими углами наклона, считая их прямолинейными; скорости полимеризации составляли 2,3 (800 МПа), 5 (1000 МПа) и 50%/ч (1200 МПа).

В жидкой фазе некоторое увеличение давления в области высоких давлений обычно приводит к меньшему ускорению реакции, чем то же самое увеличение давления в области низких давлений. Между тем повышение давления от 800 до 1000 МПа ускоряет полимеризацию ТХБ в ~ 2 раза, а повышение давления от 1000 до 1200 МПа — в 10 раз. Эти и другие результаты, а также известные данные о влиянии давления на температуру плавления веществ приводят к выводу о том, что аномальное изменение