

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ПЕРЕНОСА ЦЕПИ  
НА  $\text{Al}(\text{изо-Ви})_2\text{H}$  ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА  
НА ТИТАНМАГНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

**Злотников Л. М., Пономарева Е. Л., Махтарулин С. И.,  
Семенова А. С., Будтов В. П.**

Корректное определение констант скоростей элементарных актов полимеризации этилена на катализаторах циглеровского типа сопряжено с рядом трудностей. Однако соответствующая информация необходима как для понимания закономерностей и механизма полимеризации, так и для направленного создания и применения высокоактивных каталитических систем. В основе кинетического метода определения констант скоростей реакций полимеризации лежит уравнение, связывающее стационарное значение среднечисленной степени полимеризации  $\bar{P}_n$  и отношение констант скоростей соответствующих реакций [1]. Для дальнейшего анализа нам необходим упрощенный вид этого уравнения

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = A + \frac{k_o^{\text{Al}}[\text{Al}]^{1/n}}{k_p[\text{M}]}, \quad (1)$$

где величина  $A$  зависит от отношения различных констант скоростей реакций;  $k_p$  и  $k_o^{\text{Al}}$  — константы скоростей реакций роста цепи и переноса на алюминийорганическое соединение (АОС) (в нашей работе  $\text{Al}(\text{изо-Ви})_2\text{H}$ );  $[\text{Al}]$  и  $[\text{M}]$  — концентрации АОС и этилена соответственно; величина  $n$  характеризует степень ассоциации АОС, для  $\text{Al}(\text{изо-Ви})_2\text{H}$  принято [2], что  $n=3$ .

Необходимо подчеркнуть, что определение  $\bar{P}_n$  затруднено и в большинстве работ определяли средневязкостную  $\bar{P}_v$ . Замена же в уравнении (1) величины  $1/\bar{P}_n$  на  $1/\bar{P}_v$ , рассчитанную по характеристической вязкости, позволяет определять отношение  $k_o^{\text{Al}}/k_p$  лишь с точностью до «коэффициента полидисперсности»  $\bar{P}_v/\bar{P}_n$ . При этом, что более существенно, не учитывается изменение полидисперсности ПЭ при различных условиях полимеризации [3]. Это может привести к неверной оценке как величины  $k_o^{\text{Al}}/k_p$ , так и качественных закономерностей влияния агента обрыва на полимеризационный процесс. Нами была предпринята попытка определения  $k_o^{\text{Al}}/k_p$  по результатам анализа ММР методом ГПХ [4]. Полимеризацию этилена осуществляли на лабораторной установке в среде *n*-гексана. Суммарное содержание ингибирующих примесей в этилене и гексане не превышало 0,001%.

**Условия получения и молекулярно-массовые характеристики изученных образцов**

$[\text{Al}(\text{изо-Ви})_2\text{H}],$ г/л	$\text{Al} : \text{Ti},$ моль/моль	$k_{\text{эф}},$ л/моль·с	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$
0,075	8,5	190	310	1550	5,1	2,1
0,15	20	200	250	1400	5,7	2,1
0,3	40	180	215	1260	5,9	2,6
0,6	82,5	145	170	1100	6,8	2,7
0,9	109	105	110	980	9,2	2,8
1,8	244	116	57	990	17,3	3,1

*Примечание.* Условия полимеризации: гексан 0,1 л; 353 К;  $[\text{ТМК} (0,93\% \text{ Ti})] = 0,27 - 0,32 \text{ г/л}; [\text{C}_2\text{H}_4] = 0,05 \text{ моль/л}.$

Как следует из таблицы, увеличение концентрации  $\text{Al}(\text{изо-Би})_2\text{H}$  в зоне реакции приводит к резкому расширению ММР полиэтилена (увеличению  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ), причем главным образом благодаря снижению  $\bar{M}_n$ . Величина  $\bar{M}_w$  меняется в меньшей степени, а  $\bar{M}_z$  остается практически постоянной. При этом наблюдается также симбатное снижение эффективной константы скорости полимеризации  $k_{\text{эфф}}$ . На рисунке приведены зависимости  $1/\bar{P}_n$  и  $1/\bar{P}_w$  от  $[\text{Al}]^{1/3}$ . Необычный характер зависимости  $1/\bar{P}_n = f([\text{Al}]^{1/3})$  может быть связан с возможным внедрением этилена по связи  $\text{Al}-\text{H}$   $\text{Al}(\text{изо-Би})_2\text{H}$  (особенно при больших концентрациях последней) с образованием АОС иной природы и степени ассоциации. В то же время информация об изменении полидисперсности ММР позволяет предположить, что с ростом соотношения  $\text{Al} : \text{Ti}$  меняется и распределение центров роста по активности. Так, для диапазонов отношений  $\text{Al} : \text{Ti}$  от 8,5 до 40 и от 100 до 240 моль/моль величина  $k_0^{\text{Al}}/k_p$  составляет соответственно  $3,1 \cdot 10^{-5}$  и  $2,2 \cdot 10^{-4}$  (моль/л) $^{1/2}$  (если использовать формально уравнение (1) для второго участка). Для указанных диапазонов изменения  $\text{Al} : \text{Ti}$  величина  $k_{\text{эфф}}$  имеет значения 200 и 110 л/моль·с соответственно. Интересно отметить, что зависимость  $1/\bar{P}_w = f([\text{Al}]^{1/3})$  линейна во всем диапазоне концентраций  $\text{Al}(\text{изо-Би})_2\text{H}$  (что и наблюдали ранее), и соответствующая величина  $k_0^{\text{Al}}/k_p$  с точностью до коэффициента полидисперсности равна  $4,1 \cdot 10^{-6}$  (моль/л) $^{1/2}$ , что отличается почти на порядок от величины, определенной по  $1/\bar{P}_n = f([\text{Al}]^{1/3})$ .

Таким образом, проведенное исследование позволило определить относительную константу переноса цепи на АОС, выявило необычный вид зависимости  $\frac{1}{\bar{P}_n} = f([\text{Al}]^{1/3})$ , показало существенную недостаточность информации при использовании зависимости  $1/\bar{P}_w = f([\text{Al}]^{1/3})$ .

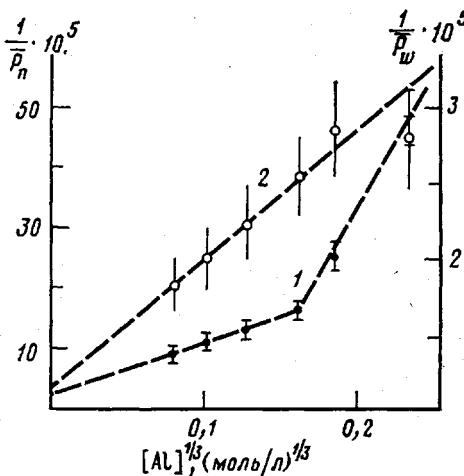
Авторы благодарят Н. Н. Корнеева за участие в обсуждении полученных результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Natta G., Zambelli A., Pasquon J., Glongo G. M. Chem. Ind. 1966, v. 48, № 6, p. 1296.
2. Корнеев Н. Н., Попов А. Ф., Кренцель Б. П. Комплексные металлоорганические катализаторы. Л.: Химия, 1969, с. 9.
3. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976, с. 194.
4. Будтов В. П. Пономарева Е. Л., Беляев В. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2152.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
29.VIII.1983



Зависимости  $1/\bar{P}_n$  (1) и  $1/\bar{P}_w$  (2) от  $[\text{Al}]^{1/3}$