

## ЛИТЕРАТУРА

1. Moore J. S., Stupp S. I. // Macromolecules. 1987. V. 20, № 3. P. 282.
2. Пискунов М. В., Олоновский А. Н., Стrogанов Л. Б., Тальрозе Р. В., Шибаев В. П., Платэ Н. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 6. С. 1396.
3. Де Жени П. Физика жидких кристаллов. М., 1977.
4. Shibaev V. P., Kostromin S. G., Plate N. A. // Europ. Polymer J. 1982. V. 18. P. 651; A. с. 887574 СССР // Б. И. 1981. № 45.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
7.IV.1988.

УДК 541.64 : 547.313 : 546.82

## ОБ ОСОБЕННОСТИХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С $\alpha$ -ОЛЕФИНАМИ НА $TiCl_4 : MgCl_2$

Иванчев С. С., Крыжановский А. В., Гапон И. И.,  
Пономарева Е. Л.

Сополимеризацию этилена с  $\alpha$ -олефинами широко используют для улучшения свойств ПЭ, получаемого на титан-магниевых катализаторах [1–3]. В то же время большинство работ в этой области носит патентный характер и не позволяет сделать однозначных выводов о механизме сополимеризации [4–7].

Нам казалось целесообразным исследовать влияние сомономеров различного строения на процесс сополимеризации этилена на  $TiCl_4 : MgCl_2$ , состав и ММР получаемого полимера.

Использованные в работе мономеры (гексен-1, децен-1, 4-метилпентен-1) очищали фракционной перегонкой и сушили под окисью алюминия. Диизобутилалюминийгидрид очищали вакуумной перегонкой при давлении 150 Па. При этом отбирали фракцию с температурой кипения 120°. Носитель катализатора  $MgCl_2$  получали обработкой при 90° металлического магния трехкратным мольным избытком бутилхлорида в среде гептана. Содержание углеводородного компонента в полученном продукте не превышало 1 вес.%. Катализатор получали обработкой  $MgCl_2$  раствором  $TiCl_4$  в гексане при 80°. Содержание  $TiCl_4$  в катализаторе составляло 2,0 вес.%.

Полимеризацию проводили в среде гексана при 80°, концентрации диизобутилалюминийгидрида 2,8 ммоль/л, этилена 0,31 моль/л, водорода 0,01 ммоль/л и катализатора в пересчете на  $TiCl_4$   $5,2 \cdot 10^{-3}$  ммоль/л. О скорости полимеризации судили по расходованию этилена, концентрацию которого в реакционной среде поддерживали постоянной с колебаниями в пределах  $\pm 5\%$ . Константу скорости полимеризации  $k_p$  определяли исходя из скорости поглощения этилена, предполагая первый порядок скорости реакции по этилену и хлориду титана и нулевой порядок по катализатору [8]. Зависимость  $k_p$  от времени полимеризации представляли уравнением вида  $k_p = k_p^0 \exp(-k_{dt} t)$ , из которого находили значения констант скорости полимеризации в начальный момент реакции  $k_p^0$  и скорости дезактивации катализатора  $k_d$ . Отклонение экспериментальных значений  $k_p$  от расчетных не превышало 5%. Ошибка в определении  $k_p^0$  и  $k_d$  по трем параллельным опытам не превышала  $\pm 15\%$ .

Определение параметров ММР синтезированных образцов проводили на гель-хроматографе GPC-200 «Waters» при 135° в  $\sigma$ -дихлорбензole с набором стирогелевых колонок фирмы «Waters»  $10^6$ ,  $10^5$ ,  $10^4$  и  $10^3$  Å по методике [9].

Введение в реакционную среду гексена-1, децина-1, 4-метилпентена-1 вызывает повышение начальной скорости полимеризации и скорости дезактивации катализатора (табл. 1). При дальнейшем повышении концентрации  $\alpha$ -олефина  $c_\alpha$  значения  $k_p^0$  уменьшаются. Для всех  $\alpha$ -олефинов значения  $k_p^0$  и  $k_d$  с ростом  $c_\alpha$  меняются симбатно. Максимальное значение  $k_p^0$ , наблюдаемое при  $c_\alpha = 0,5$ –0,7 моль/л, уменьшается при переходе

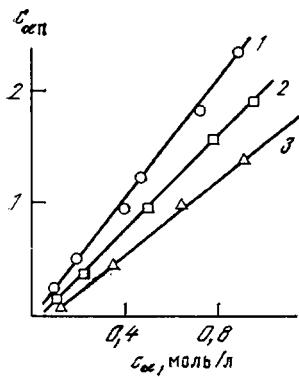


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость содержания сомономера в полимере  $c_{\alpha\text{п}}$  от его концентрации в реакционной среде  $c_{\alpha}$  при полимеризации этилена на  $\text{TiCl}_4 : \text{MgCl}_2$  в присутствии гексена-1 (1), 4-метилпентен-1 (2) и децина-1 (3)

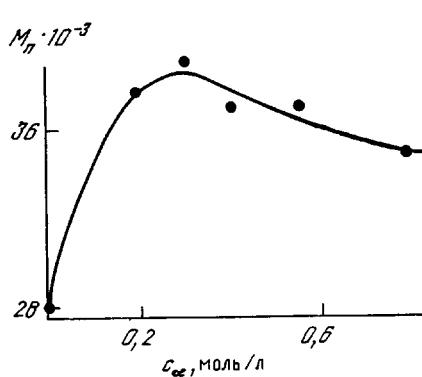


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $M_n$  образующегося полимера от концентрации гексена-1  $c_{\alpha}$  в реакционной среде при полимеризации этилена на  $\text{TiCl}_4 : \text{MgCl}_2$

от гексена-1 к децину-1 и 4-метилпентену-1, но при этом в  $\sim 2$  раза превышает значение  $k_n^0$  в отсутствие сомономера. Содержание  $\alpha$ -олефинов в полимере растет линейно с повышением их концентрации в реакционной среде (рис. 1), но при этом не превышает 3 мол.%. Малое вхождение сомономеров в полимерную цепь не позволяет отнести наблюдаемые эффекты за счет влияния последнего мономерного звена, так как не менее чем в 97% актов роста цепи последние мономерные звенья — это звенья этилена.

По данным гель-хроматографических исследований (табл. 2), в присутствии гексена-1  $M_n$ ,  $M_w$  и  $M_z/M_w$  образующегося полимера мало зависят от длительности полимеризации в указанном интервале времени, тогда как при гомополимеризации этилена в тех же условиях значения  $M_n$ ,  $M_w$  и  $M_z/M_w$  возрастают в 1,5–2,5 раза. Повышение концентрации гексена-1 в реакционной среде до 0,3 моль/л приводит к росту  $M_n$  с  $2,8 \cdot 10^4$  до  $4,0 \cdot 10^4$  (рис. 2). Поскольку  $\alpha$ -олефины являются передатчиками цепи [10], увеличение  $M_n$  образующегося полимера в присутствии гексена-1 возможно только при возрастании константы скорости роста цепи на активном центре.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами на титан-магниевом катализаторе сомономер может играть роль модификатора центра роста, повышающего его активность. При этом замедляются процессы, приводящие к изменению строения активных центров в ходе полимеризации.

По существующим представлениям о механизме полимеризации этилена на титан-магниевых катализаторах [11, 12]  $\pi$ -комплексообразование  $\alpha$ -олефина с атомом титана должно затруднить стадию координации этилена на активном центре, которая определяет скорость процесса. Поэтому для объяснения влияния сомономера на процесс полимеризации мы предположили, что молекула  $\alpha$ -олефина может специфически сolvatировать активный центр, повышая полярность связи  $\text{Ti}-\text{C}$ . В результате за счет повышения зарядов на атомах титана и углерода облегчаются стадии координации и встраивания этилена по связи  $\text{Ti}-\text{C}$ , что приводит к повышению константы скорости роста цепи, выражаемому в возрастании  $k_n^0$  (табл. 1) и увеличении  $M_n$  образующегося полимера (рис. 2). Косвенным кинетическим подтверждением этого предполо-

Таблица 1

**Кинетические константы процесса сополимеризации этилена в  $\alpha$ -олефинами на  $TiCl_4 : MgCl_2$**

$c_\alpha$ , моль/л	$k_n^0$ , л/моль·с	$k_d \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>	$k_n^0$ , л/моль·с	$k_d \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>	$k_n^0$ , л/моль·с	$k_d \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>
	гексен-1		декен-1		4-метилпентен-1	
0,0	220	0,0	220	0,0	220	0,0
0,1	450	1,1	370	0,1	350	0,0
0,2	540	1,2	440	0,4	400	0,0
0,3	530	1,3	450	0,7	440	0,5
0,5	550	1,3	460	0,7	480	0,7
0,7	460	1,2	440	0,3	480	1,0
0,9	440	0,9	400	0,5	440	1,0
1,2	410	0,7	390	0,6	410	0,8

Таблица 2

**Условия сополимеризации этилена с гексеном-1 на  $TiCl_4 : MgCl_2$  и параметры ММР получаемого полимера**

[Гексен-1], моль/л	Время полимеризации, ч	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$M_z/M_w$
0,91	1,0	33	144	4,4	4,3
0,91	3,0	32	126	4,0	4,6
0,91	6,0	32	170	5,3	4,9
—	1,0	28	125	4,5	4,4
—	3,0	52	260	5,0	5,1
—	6,0	48	346	7,2	6,9

жения служит также симбатность изменения  $k_n^0$  и  $k_d$  (табл. 1), так как повышение полярности связи Ti—С должно облегчать взаимодействие активного центра не только с молекулой этилена, но и с дезактивирующими примесями.

При повышении значения  $c_\alpha$  выше 0,5–0,7 моль/л значения  $k_n^0$  понижаются даже при тщательной очистке сомономеров (табл. 1). Таким образом, снижение  $k_n^0$  нельзя связывать с примесями в сомономере. Возможно, уменьшение  $k_n^0$  с ростом  $c_\alpha$  связано с тем, что молекулы сомономера конкурируют с молекулами этилена в процессе роста цепи. В результате взаимодействие  $\alpha$ -олефина с активным центром по механизму роста цепи приводит к обратимой дезактивации частиц активных центров.

Для количественной оценки влияния концентрации  $\alpha$ -олефинов на  $k_n^0$  использовали предположение о том, что все центры роста могут участвовать в обоих описанных выше процессах — сольватации и взаимодействии по механизму роста цепи



где  $A^*$  — несолватированный активный центр;  $A_1^*$  — сольватированный активный центр;  $A_2^*$  и  $A_3^*$  — временно неактивные в полимеризации эти-

Таблица 3

Кинетические параметры элементарных стадий сополимеризации этилена с 4-метилпентеном-1, гексеном-1 и деценом-1 на  $TiCl_4 : MgCl_2$

$\alpha$ -Олефин	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$\alpha$
4-Метилпентен-1	0,9	1,0	2,0	220	1600	0,8
Гексен-1	1,1	1,1	1,0	220	1900	0,7
Децен-1	0,9	0,8	1,3	220	1500	0,7

лена центры, образовавшиеся при присоединении к центрам  $A^*$  и  $A_1^*$  молекул сомономера по механизму роста цепи.

В проводимых исследованиях минимальное время между началом полимеризации и первым измерением скорости процесса составляло 30 с, а равновесие в процессах комплексообразования (1)–(3) должно устанавливаться практически мгновенно [13]. Тогда при предлагаемой кинетической схеме зависимость  $k_n^0$  от  $c_\alpha$  примет вид

$$k_n^0 = \frac{k_4 + k_1 k_5 c_\alpha^\alpha}{1 + k_1 c_\alpha^\alpha + k_2 c_\alpha + k_1 k_3 c_\alpha^{\alpha+1}} \quad (4)$$

Расчеты по формуле (4) (табл. 3) показали, что для гексена-1, децина-1, 4-метилпентена-1 константы равновесия сольватации активных центров сомономером близки друг к другу и мало отличаются от констант комплексообразования  $\alpha$ -олефинов с активными центрами по механизму роста цепи и составляют 1,1–0,8 л/моль. Близость расчетных значений  $\alpha$  к единице позволяет предположить, что в акте сольватации центра роста участвует одна молекула сомономера. Низкое значение  $\alpha$ , возможно, объясняется стерическими трудностями при подходе сольватирующей молекулы  $\alpha$ -олефина к активному центру на поверхности катализатора.

В расчетах по формуле (4) экспериментальные значения  $k_n^0$  определяли из общей концентрации хлорида титана в реакционной среде. Поэтому расчетные значения  $k_4$  и  $k_5$  являются оценкой истинных значений констант скорости роста цепи  $k_p$  на сольватированных и несольватированных центрах роста с точностью до постоянной, равной обратной величине доли атомов титана, образовавших активные центры. В то же время сравнение значений  $k_4$  и  $k_5$  позволяет сделать вывод о том, что активность сольватированных центров роста в 6–9 раз выше, чем у несольватированных. При этом строение  $\alpha$ -олефина мало влияет на его промотирующее действие.

Значительное изменение  $k_p$  при малом значении  $\alpha$  позволяет предположить, что сольватация активного центра  $\alpha$ -олефином сводится к равновесному комплексообразованию молекулы сомономера непосредственно со связью  $Ti-C$ .

Повышение  $k_p$  должно вызывать повышение молекулярной массы образующегося полимера. Для количественного описания этого эффекта предполагали, что процесс передачи цепи на сомономер и другие компоненты реакционной среды происходит одинаково для всех центров роста. Нетрудно показать, что в этом случае зависимость  $M_n$  от  $c_\alpha$  имеет вид

$$\frac{1}{M_n} = \frac{c_\alpha k_{0\alpha}}{c_2 k_n^0} + \frac{M_{n1} k_4 + k_1 k_5 M_n^0 c_\alpha^\alpha}{M_{n1} k_4 + k_1 k_5 M_n^0 c_\alpha^\alpha}, \quad (5)$$

где  $M_n^0$  – среднечисленная ММ гомополимера этилена, полученного в условиях сополимеризации, которая, по данным ГПХ, составляет  $2,8 \cdot 10^4$ ;  $M_{n1}$  – среднечисленная ММ полимера, полученного на сольватированных активных центрах  $A_1^*$ ;  $k_{0\alpha}$  – константа ограничения цепи на  $\alpha$ -олефине.

В случае сополимеризации этилена с гексеном-1 уравнение (5) хорошо описывает экспериментальную зависимость  $M_n$  от  $c_\alpha$  (рис. 2) при значениях  $M_{n1}=4,8 \cdot 10^4$  и  $k_{0\alpha}=1,5 \cdot 10^{-3}$  л/моль·с; т. е. сольватация активного центра гексеном-1 в ~1,5 раза увеличивает длину образующихся на нем макромолекул.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты позволяют обосновать вывод о том, что при сополимеризации этилена с гексеном-1, деценом-1 и 4-метилпентеном-1 на  $TiCl_4 : MgCl_2$  молекулы  $\alpha$ -олефина выступают в качестве модификаторов центров роста, повышающих в 6–9 раз скорость роста на них полимерной цепи. В результате возрастает активность катализатора и ММ образующегося полимера.

Взаимодействие рассмотренных  $\alpha$ -олефинов с  $TiCl_4 : MgCl_2$  в условиях супспензионной полимеризации хорошо описывается схемой равновесного эквимольного комплексообразования с константой устойчивости, близкой к единице.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Веселова Е. В., Северова Н. Н., Дунтов Ф. И., Голосов А. П., Карасев А. Н., Гольденберг А. Л., Крейцер Т. В., Бухгалтер В. И. // Сополимеры этилена. М., 1983. 224 с.
2. Georgeta A., Viorika D. // Mater. Plast. 1982. V. 19. № 4. P. 207.
3. Кренцель Б. А. // Современные тенденции в химии полиолефинов. М., 1983. С. 5.
4. Лейтман М. И., Козырева Р. П., Гузенко Г. П., Михайлова Л. А. // Современное состояние и тенденции развития производства линейного полиэтилена низкой плотности на установках низкого и высокого давления. М., 1983. 42 с.
5. Finley S. // Plast. World. 1984. V. 42. № 12. P. 38.
6. Karol F. J. // Catal. Rev. Sci. Engng. 1984. V. 26. № 3/4. P. 557.
7. Pasquon I., Giannini U. // Catal. Sci. and Technol. 1984. V. 6. P. 65.
8. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. // Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М., 1976. С. 142.
9. Будтов В. П., Пономарева Е. Л., Беляев В. М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2152.
10. Чирков Н. М., Матковский П. Е. // Сополимеризация на комплексных катализаторах. М., 1974. 232 с.
11. Жубанов Б. А., Заворотин Н. Д. // Координация и катализ полимеризации олефинов. Алма-Ата, 1987. 251 с.
12. Burfield D. // Polymer. 1984. V. 25. № 11. P. 1645.
13. Харти Ч., Бергес К., Олкок Р. // Равновесия в растворах. М., 1983. 360 с.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
8.IV.1988

УДК 541.64:547(538.141+253.4)

#### СМЕШАННЫЕ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК ИНИЦИATORЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Пакуро Н. И., Балашова Н. И., Рогожкина Е. Д., Поляков Д. К.

Известно, что при смешении некоторых литийорганических соединений (ЛОС) в углеводородной среде наряду с самоассоциатами образуются перекрестные ассоциаты. Описаны комплексы метиллития  $MeLi$  и этиллития  $EtLi$ ,  $MeLi$  и фениллития, нормального бутиллития  $n-BuLi$  и третичного бутиллития  $tert-BuLi$  [1]. По патентным данным, добавление  $2-tert-BuLi$  и  $n-BuLi$  к  $EtLi$  повышает растворимость последнего в углеводородах [2, 3], что также указывает на образование перекрестных комплексов.