

коэффициент проницаемости Q в аморфных полимерах. По определению Q получаем, считая $C_r \ll 1$ и переходя к δ_r и δ_n

$$Q = \frac{v_0 R^2}{kT} \left(\frac{\hbar \sqrt{2\pi N_A}}{\mu kT} \right)^3 \exp \left(-K_2 \delta_r^2 + 4K_2 \left(\delta_n - \frac{\delta_r}{2} \right)^2 \right) \quad (9)$$

Данная зависимость хорошо объясняет зависимость от энергетической постоянной Леннарда – Джонса [7]. Однако формула (9) не учитывает влияния размера газовых молекул на величину коэффициента проницаемости, по-видимому, вследствие недостатков решеточной модели проницаемости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М., 1980. С. 157.
2. Vrentas J. S., Duba J. L. // J. Polymer Sci. A-2. 1977. V. 15. № 3. P. 403.
3. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. С. 270.
4. Гуль В. Е. // Коллоид. журн. 1951. Т. 13. № 2. С. 99.
5. Голиков В. И., Чалых А. Е. // Тез. III Всесоюз. конф. «Диффузионные явления в полимерах». Рига, 1977. С. 115.
6. Волков В. В., Наметкин Н. С., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 4. С. 920.
7. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 564.
8. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. P. 495.
9. Chung H. S. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 4. P. 1362.
10. Хильд Т. Статистическая механика. М., 1960. С. 76.
11. Peiffer D. G. // J. Appl. Polymer Sci. 1980. V. 35. № 3. P. 369.
12. Stern S. A., Fang S. M., Frish H. L. // J. Polymer Sci. A-2. 1972. V. 10. № 2. P. 201.
13. Sada E., Kamagawa H. // J. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 33. № 8. P. 3037.
14. Li N. N., Long R. B. // AIChE J. 1969. V. 15. № 1. P. 73.
15. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972.

Поступила в редакцию
6.09.88

УДК 541.64 : 547.313 : 546.82

С. С. Иванчев, А. В. Крыжановский, И. И. Гапон

О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С ГЕКСЕНОМ-1 НА КАТАЛИЗАТОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДЫ ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ТИТАНА

На основании результатов кинетических исследований гомополимеризации этилена и сополимеризации его с гексеном-1 рассчитаны активности $TiCl_3$ и $TiCl_4$, входящих в состав титан-магниевых катализаторов, полученных нанесением $TiCl_4$ на $MgCl_2$, содержащий примесь дибутилмагния. Показано, что $TiCl_3$, образовавшийся в результате восстановления $TiCl_4$, модифицирует центры роста на основе четырехвалентного титана. При этом повышается сополимеризующая способность и уменьшается каталитическая активность центров на основе $TiCl_4$. Рассчитаны константы элементарных стадий сополимеризации этилена с гексеном-1 на центрах на основе хлоридов трех- и четырехвалентного титана.

Большинство известных титан-магниевых катализаторов полимеризации этилена получают взаимодействием соединения четырехвалентного титана, чаще всего $TiCl_4$, с твердым или жидким компонентом, содержащим магний- или алюминийорганическое соединение [1, 2]. При этом возможно восстановление части атомов титана до трехвалентного состояния и образование соединений титана, значительно отличающихся от исходных по электроноакцепторным свойствам.

Известно, что модификация титан-магниевых катализаторов различными по силе кислотами Льюиса позволяет в широких пределах варьировать

активность катализаторов и свойства получаемого полимера [3]. Поэтому казалось целесообразным изучить взаимное влияние соединений трех- и четырехвалентного титана, закрепленных на поверхности носителя, на их катализические свойства.

С этой целью исследована кинетика гомополимеризации этилена и сополимеризации его с гексеном-1 на катализаторах, содержащих различное количество хлоридов трех- и четырехвалентного титана, закрепленных на поверхности $MgCl_2$, и состав образующихся полимеров.

Гексан и бутилхлорид очищали фракционной перегонкой и сушили окисью алюминия. Гептан подвергали сернокислотной очистке, кипятили и перегоняли над натрием. Диизобутилалюминийгидрид очищали фракционной перегонкой при 120° и давлении 266 Па. Синтез катализатора проводили в реакторе из нержавеющей стали емкостью 0,25 л. Для этого в него загружали 2,4 г магния, активировали его иодом и при нагревании обрабатывали пятикратным мольным избытком бутилхлорида в среде гептана. Полученный $MgCl_2$ отделяли, промывали гексаном и суспендировали в растворе $TiCl_4$ в гексане. Состав полученного катализатора определяли элементным анализом. При температуре синтеза 80° был получен катализатор I, содержащий 0,3 вес.% Ti^{3+} , 0,1 вес.% Ti^{4+} и 98,4 вес.% $MgCl_2$. Катализатор II, полученный по той же методике, но при $95-100^\circ$, содержал 0,1 вес.% Ti^{3+} , 0,3 вес.% Ti^{4+} и 98,4 вес.% $MgCl_2$. Трехвалентный титан образовывался, вероятно, в результате восстановления части тетрахлорида титана примесью дигидрофталевого ангидрида, содержащейся в $MgCl_2$. Возможность протекания такого процесса показана в работе [4]. Катализатор III получали суспендированием носителя катализатора II в растворе $TiCl_4$ в гексане при комнатной температуре. По данным элементного анализа катализатор III содержал 0,4 вес.% Ti^{4+} , 98,4 вес.% $MgCl_2$ и не содержал трехвалентного титана. Катализатор $TiCl_3/MgCl_2$ получали совместным диспергированием в шаровой мельнице $TiCl_3$ и $MgCl_2$ при 25° в течение 30 ч. Полученный катализатор содержал 0,4 вес.% Ti^{3+} .

Полимеризацию проводили в установке, аналогичной использованной в работе [3], при концентрациях этилена 0,31 моль/л, водорода 10 ммоль/л, диизобутилалюминийгидрида 2,8 ммоль/л, хлоридов титана $5,2 \cdot 10^{-3}$ ммоль/л и температуре 80° в среде гексана. Константу скорости полимеризации k рассчитывали как отношение скорости поглощения этилена к концентрации в реакционной среде этилена и хлоридов титана. Константу скорости полимеризации в начальный момент времени k_0 определяли экстраполяцией зависимости k от времени τ на $\tau \rightarrow 0$.

Зависимость k от τ при гомополимеризации этилена и его сополимеризации с гексеном-1 на катализаторах I и II, содержащих Ti^{3+} и Ti^{4+} , значительно отличается от аналогичной зависимости для полимеризации и сополимеризации этилена на $TiCl_4/MgCl_2$ (катализатор III) и $TiCl_3/MgCl_2$ (рис. 1). При гомополимеризации и сополимеризации этилена на $TiCl_4/MgCl_2$ и $TiCl_3/MgCl_2$ значения k максимальны в начальный момент времени и быстро убывают в течение первых 10 мин. Для катализаторов, содержащих нанесенные Ti^{3+} и Ti^{4+} , наблюдается обратная зависимость. При гомополимеризации и при концентрации сомономера 0,1 моль/л значение k монотонно возрастает с увеличением τ . При концентрации гексена-1 0,31 моль/л первые 10 мин значения k растут и затем плавно уменьшаются.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при гомополимеризации этилена на катализаторах I и II и при его сополимеризации с гексеном-1 на тех же катализаторах зависимость k от τ не является суперпозицией аналогичных зависимостей для случая полимеризации этилена на $TiCl_4/MgCl_2$ и $TiCl_3/MgCl_2$. По всей видимости, хлориды титана на поверхности катализаторов I и II образуют ассоциаты, в которых $TiCl_3$ модифицирует центры на основе Ti^{4+} , а $TiCl_4$ — центры на основе Ti^{3+} .

Для количественного анализа величины активности катализатора использовали величину k_0 , так как при $\tau=0$ можно пренебречь изменением скорости полимеризации в результате процессов дробления и дезактивации катализатора. Если предположить, что полимеризация идет одновременно на центрах на основе соединений трех- и четырехвалентного титана, то тогда величину k_0 можно представить как

$$k_0 = a_1 k_{01} + a_2 k_{02}, \quad (1)$$

где a_1 и a_2 — мольные доли Ti^{3+} и Ti^{4+} в общем количестве титана, k_{01} и k_{02} —

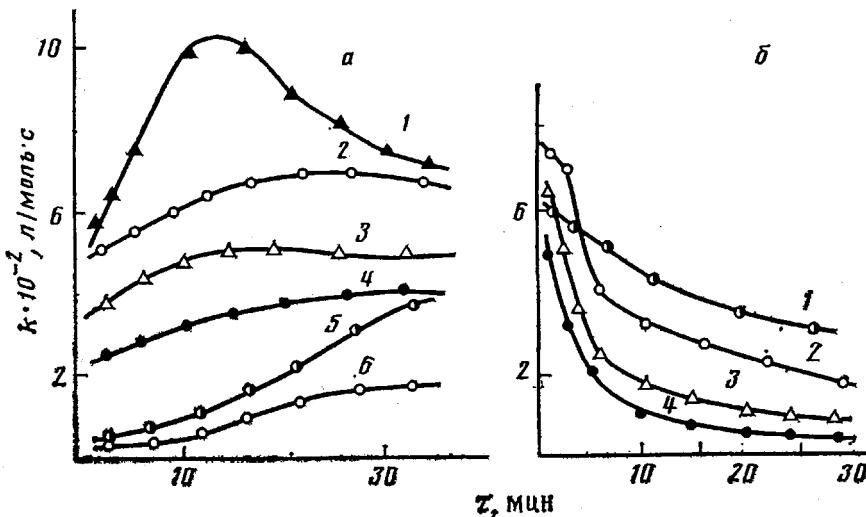


Рис. 1. Зависимость k от t при сополимеризации этилена с гексеном-1. a – катализаторы II (1, 3, 6) и I (2, 4, 5), концентрация гексена-1 0,31 (1, 2) и 0,10 моль/л (3, 4); 5, 6 – гомополимеризация этилена, b – катализаторы (III) (7) и $TiCl_3/MgCl_2$ (8); 3, 4 – гомополимеризация этилена на $TiCl_4/MgCl_2$ (3) и $TiCl_3/MgCl_2$ (4). Концентрация C_6H_{12} 0,31 моль/л

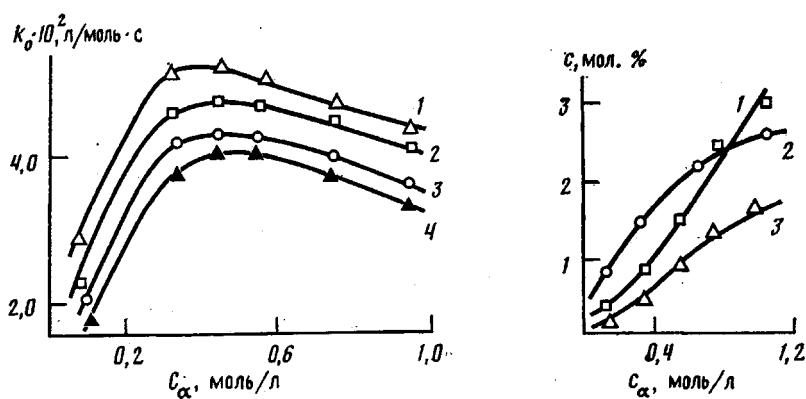


Рис. 2

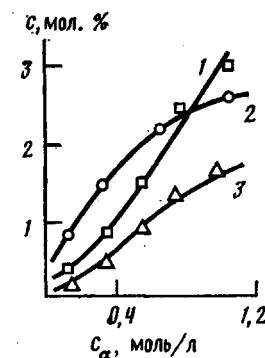
Рис. 2. Зависимость k_0 от c_α при сополимеризации этилена с гексеном-1 на катализаторах I (1), II (2), центрах Ti^{3+} (3) и Ti^{4+} (4)

Рис. 3. Зависимость содержания в сополимере гексеновых звеньев от концентрации гексена-1 в реакционной среде, 1, 2 – для центров Ti^{3+} и Ti^{4+} катализаторов I и II. 3 – для центров Ti^{4+} катализатора III

константы скорости полимеризации в начальный момент на хлоридах трех- и четырехвалентного титана.

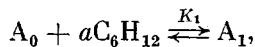
Решение системы уравнений (1) для катализаторов I и II позволяет определить активность соединений трех- и четырехвалентного титана при различных условиях полимеризации, например при различной концентрации гексена-1 (c_α) в реакционной среде. Расчеты по формуле (1) (рис. 2) показывают, что при введении в реакционную среду сомономера до концентрации 0,3–0,5 моль/л активность Ti^{3+} и Ti^{4+} возрастает на порядок и затем медленно уменьшается. Если в формуле (1) вместо k_0 использовать содержание гексеновых звеньев в получаемом сополимере (c_n), то можно оценить сополимеризующую способность центров на основе Ti^{3+} и Ti^{4+} . Расчеты показывают, что в катализаторах I и II сополимеризующая спо-

Рис. 3

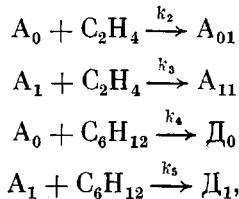


собность центров на основе Ti^{3+} выше, чем у центров на основе $TiCl_4$ (рис. 3). Модификация $TiCl_4$ треххлористым титаном приводит к повышению сополимеризующей способности центров на основе Ti^{4+} .

Для объяснения зависимости k_0 от c_a , как и ранее [5, 6], предполагали, что при $t=0$ процесс сополимеризации этилена с гексеном-1 как на центрах образованных Ti^{3+} , так и на центрах Ti^{4+} можно описать схемой, включающей модификацию активного центра A_0 молекулами гексена-1



и присоединение молекул этилена и гексена-1 к исходному (A_0) и модифицированному (A_1) центрам роста:



где A_{01} , A_{11} и D_0 и D_1 – центры роста A_0 и A_1 после присоединения молекул этилена и гексена-1 по механизму роста цепи.

Кинетические расчеты по приведенной выше схеме, аналогичные описанным в работе [6], показывают (таблица), что в модификации активных центров на основе Ti^{3+} и Ti^{4+} катализаторов I и II участвует одна-две молекулы гексена-1.

Уменьшение величины a от 2,2 для Ti^{4+} в катализаторе III до 1,5 для Ti^{4+} в катализаторах I и II, возможно, связано с тем, что часть вакансий в координационной сфере активного центра занята модифицирующими их молекулами $TiCl_3$.

Поскольку величина K_1 является произведением констант ступенчатого комплексообразования ($K_{1,1}$ и $K_{1,2}$) двух молекул гексена-1 с активным центром, среднюю величину K_{1i} можно оценить как $\sqrt[a]{K_1}$. Для Ti^{3+} и Ti^{4+} в катализаторах I и II значения K_{1i} составили соответственно 4,5 и 10,1 л/моль и для Ti^{4+} в катализаторе III – 3,9 л/моль. Следовательно, модификация центров на основе Ti^{4+} хлоридом трехвалентного титана приводит к повышению прочности связи активного центра с модифицирующей молекулой сопономера.

Возможно, поэтому относительное повышение активности $TiCl_4$, модифицированного треххлористым титаном при введении в реакционную среду гексена-1, выше, чем для немодифицированного $TiCl_4$ в катализаторе III (таблица). В то же время, судя по значениям k_2 , k_3 , k_4 , k_5 , модификация $TiCl_4$ треххлористым титаном в несколько раз уменьшает абсолютное значение его катализической активности в процессе сополимеризации этилена с гексеном-1.

Таким образом, полученные результаты позволяют предположить,

Кинетические параметры элементарных стадий сополимеризации этилена с гексеном-1 на титан-магниевых катализаторах

Катализатор	K_{1i}	K_1	k_2	k_3	k_4	k_5	a
	л/моль	(л/моль) ^a	л/моль·с		л/моль		
I и II: Ti^{3+}	$4,5 \pm 0,6$	13 ± 3	56 ± 6	800 ± 160	$0,9 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$
Ti^{4+}	$10,1 \pm 1,3$	32 ± 6	50 ± 5	800 ± 160	$2 \pm 0,5$	$0,7 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$
III: Ti^{4+}	$3,9 \pm 0,4$	20 ± 4	207 ± 25	2800 ± 560	5 ± 2	6 ± 3	$2,2 \pm 0,3$

что на поверхности $MgCl_2/TiCl_3$, образовавшийся в результате восстановления $TiCl_4$, модифицирует центры роста на основе четырехвалентного титана. При этом понижается каталитическая активность тетрахлорида титана и повышается сополимеризующая способность центров на его основе. Вероятно, что последнее связано с повышением прочности связи центра роста с модифицирующей его молекулой гексена-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barbe P. Catal. Radical Polymer. Berlin, 1986. Р. 1.
2. Васильева Е. М., Колина К. Ш., Дуничев Ю. Ф., Еженкова Л. Л., Коваль В. И., Хомич Т. Е., Козырева Р. П. // Титан-магниевые катализаторы на магнийсодержащем носителе для полимеризации этилена. М., 1986. 35 с.
3. Иванчев С. С., Крыжановский А. В., Захаров П. С., Богданов-Катъков Н. В. // Журн. прикл. химии. 1988. № 5. С. 1085.
4. Махтарулин С. И., Захаров В. А., Никитин В. Е., Ермаков Ю. И., Шварц Я. Д., Семенов А. С., Попов В. Е., Поляков А. В., Бабенко А. В., Левшицкий А. В., Глушев С. Б., Коробова И. М. А. с. 667232 СССР // Б. И. 1979. № 22.
5. Иванчев С. С., Гапон И. И., Крыжановский А. В. // Тез. докл. I Всесоюз. школы-семинара «Металлоорганические соединения и полимеризационный катализ». Звенигород, 1988. С. 51.
6. Иванчев С. С., Крыжановский А. В., Гапон И. И., Пономарева Е. Л. // Высоко-молек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 4. С. 256.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
12.09.88

УДК 541.64 : 547.425

П. И. Асалханова, Г. П. Манцивода, Л. Я. Щарик,
О. А. Эдельштейн

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИВИНИЛСУЛЬФИДА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Определены характеристики комплекса дивинилсульфид – малеинового ангидрида методом УФ-спектроскопии. Исследован процесс формирования трехмерной структуры при чередующейся сополимеризации дивинилсульфида с малеиновым ангидридом в массе и растворителях. Предложена схема сополимеризации, учитывающая процессы спшивания и циклосополимеризации.

Сорбенты на основе сополимеров дивинилсульфида (ДВС) и малеинового ангидрида (МА), имеющие сетчатую структуру, перспективны как селективные иониты при извлечении благородных и редких элементов из растворов [1, 2]. Для изучения механизма сорбции металлов сорбентами и определения оптимальных условий синтеза сорбентов с регулярно чередующимися звеньями серо- и карбоксилсодержащих мономеров, необходимо детально исследовать особенности процесса сополимеризации пары мономеров ДВС – МА и строение образующихся сополимеров.

ДВС очищали многократной перегонкой (т. кип. 83° при 96·10³ Па). Непосредственно перед опытом ДВС переконденсировали в реакционную ампулу на вакуумной установке. МА перегоняли над P_2O_5 . Растворители очищали по известным методикам [3]. По данным хроматографического анализа содержание мономеров и растворителей составляло не менее 99,99%. Степень очистки реагентов дополнительно контролировали кинетически.

УФ-спектры регистрировали на приборе «Specord UV-VIS». Для определения константы устойчивости комплекса между ДВС и МА была приготовлена серия растворов с переменной концентрацией ДВС и постоянной МА. ДВС брали в большом