

УДК 541.64:542.952

© 1990 г. А. В. Крыжановский, С. С. Иванчев

**СИНТЕЗ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА — НАТТА
(Обзор)**

Рассмотрены основные направления развития технологии синтеза линейного полиэтилена и проанализированы работы, посвященные изучению особенностей его получения. Обобщены результаты кинетических исследований процесса гомо- и сополимеризации этилена в связи со структурой и характеристиками нанесенных титан- и ванадий-магниевых катализаторов, данные о микроструктуре и ММР образующихся полимеров. Установлено, что ряд эффектов, таких, как увеличение скорости реакции и молекулярной массы образующегося полимера в присутствии α -олефина, рост константы сополимеризации этилена с α -олефинами с повышением температуры синтеза и особенности микроструктуры сополимеров необъяснимы в рамках известных представлений. Показано, что фактом, определяющим особенности процесса сополимеризации этилена с α -олефинами на титан- и ванадий-магниевых катализаторах является специфическая сольватация центров роста молекулами α -олефина или модифицирующей добавки.

ВВЕДЕНИЕ

Полиолефины — наиболее крупнотоннажная группа пластмасс. Производство их очень динамично, постоянно развивается как по тоннажу, так и по ассортименту и способам реализации технологии. Среди полиолефинов наиболее крупнотоннажен ПЭ. Производство его уже к 1985 г. превысило 27 млн. тонн [1].

За последнее десятилетие произошли довольно существенные изменения в ситуации по производству и совершенствованию технологии получения ПЭ. В частности, в результате систематических исследований взаимосвязи между структурой и свойствами сополимеров этилена с высшими α -олефинами были созданы новые марки ПЭ с улучшенными физико-механическими свойствами, объединяемые обычно термином линейный полиэтилен (ЛПЭ) и его наиболее интересная разновидность — линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) [2–17].

Основные различия в свойствах ЛПЭ определяются структурой макромолекул — наличием различного количества коротко- и длинноцепочечных разветвлений. ЛПЭ имеет в макромолекуле только короткоцепочечные разветвления, количество которых определяет его плотность. Различия в структуре макромолекул и ММР обусловливают и улучшенные физико-механические характеристики изделий из ЛПЭНП.

После введения в строй в 1980 г. фирмой «Union Carbide Co» первых опытных установок по его синтезу объем производства этого полимера быстро возрастает и по прогнозам уже в 1990 г. составит 30% от объема выпуска полиолефинов в капиталистических странах [18], а потребление его в США, Западной Европе, Японии и Юго-Восточной Азии достигнет 4,4 млн. тонн.

Возможно, из-за широкого и устойчивого интереса к производству ЛПЭ основной объем информации в этой области до сих пор носит в основном патентный характер и прикладную направленность. В то же время дальнейшее развитие и совершенствование технологии синтеза

ЛПЭ требует, на наш взгляд, четких представлений об особенностях механизма его синтеза.

Поэтому в предлагаемом обзоре мы попытались совместить краткое описание основных направлений развития технологии синтеза ЛПЭ с анализом имеющихся результатов по изучению закономерностей образования ЛПЭ, полученных в основном в последние 10 лет.

Результаты многочисленных исследований, посвященных синтезу новых катализаторов, изучению их строения и анализу процесса роста цепи в рамках механизма, включающего координацию молекулы мономера на атоме металла центра роста и последующего внедрения его по металлоглеродной связи, в предлагаемом обзоре подробно не рассмотрены, поскольку они освещены в работах [19–29].

ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

В настоящее время используют четыре варианта технологической реализации синтеза ЛПЭ. Три из них связаны с проведением катализической полимеризации при относительно низком давлении (до 50 атм) в супензионном, растворном и газофазном режимах. Четвертый процесс реализуется на переоборудованных установках высокого давления при 200–300° и давлении до 3000 атм.

При полимеризации в супензионном режиме процесс проводят в среде углеводородного растворителя в реакторе с мешалкой при 60–95° и давлении до 30 атм. При этом мономеры, алюминийорганическое соединение (сокатализатор) и водород (регулятор молекулярной массы) находятся в растворе, а катализатор и образующийся сополимер находятся в системе в виде супензии в растворителе [4, 30].

Значительного упрощения технологии синтеза ЛПЭ удалось добиться в разработанном фирмами «El Passo» и «Montedison» [31, 32] варианте реализации процесса, в котором за счет применения нового катализатора полимер получают в виде гранулоподобных частиц диаметром 0,4–2,0 мм. Это позволяет исключить стадию грануляции. Использование в процессе в качестве растворителя легкокипящих углеводородных фракций C₃–C₈ дает возможность исключить стадию отпарки растворителя, так как он полностью удаляется на стадии декомпрессии реакционной среды.

Полимеризацию в растворном режиме проводят обычно при 180–220° в среде углеводородов фракции C₈–C₉. Образующийся при этом полимер остается в растворе [33]. Высокая температура синтеза облегчает утилизацию тепла реакции и отделение полимера от растворителя, который, как и при супензионной полимеризации в «легком» растворителе, отгоняется при декомпрессии реакционной среды. Полученный расплав полимера может подаваться непосредственно на грануляцию или использоваться для получения композиций с дисперсными носителями. Такая организация процесса понижает его энергоемкость. В то же время сочетание высокой температуры и давления (до 50 атм) повышает затраты на его обслуживание [4], а рост вязкости реакционной среды при увеличении молекулярной массы образующегося полимера затрудняет управление процессом и получение полимеров с относительно низким показателем текучести расплава.

Фирмам «Du Pont Canada» и «Dow Chemical Co» [34] удалось добиться упрощения технологии описанных выше процессов за счет исключения узла приготовления катализатора. В разработанных ими процессах катализатор формируется непосредственно в реакторе из вводимых по отдельности компонентов.

Исключение из технологического цикла растворителя возможно при проведении полимеризации в газофазном режиме. Процесс может осуществляться как в псевдоожженном слое (процесс «Unipol» фирмы «Union Carbide Co» и процесс фирмы «BP Chimie»), так и в газофазных реакторах с механическим перемешиванием по технологии фирмы BASF и «Amoco Chemicals» [1].

Фирмами «Cdf Chimie», «Dow Chemical Co», «Montedison» разработаны процессы синтеза ЛПЭ на катализаторах циглеровского типа при 200–280° и давлении до 3000 атм [4], которые позволяют на переоборудованных трубчатых и автоклавных установках высокого давления получать ЛПЭ по свойствам и цене конкурентоспособный с ЛПЭ, синтезируемым другими методами.

Сравнение преимуществ и недостатков описанных методов синтеза ЛПЭ показывает, что все они имеют близкие технико-экономические показатели [30]. Однако только супензионный процесс не имеет ограничений по свойствам используемых α -олефинов и параметрам получаемого полимера. Благодаря использованию растворителя в нем легче поддерживать изотермические условия, а относительно низкие температура и давление синтеза облегчают обслуживание процесса и управление им. Кроме того, данный процесс наиболее прост для лабораторных исследований. Поэтому в большинстве работ в области синтеза ЛПЭ использованы установки супензионного типа.

В последнее время появился ряд работ в основном патентного характера [35–41], в которых описана возможность совмещения процессов синтеза α -олефинов и сополимеризации их с этиленом. Французским институтом нефти [35] описан процесс, в котором вначале проводят димеризацию этилена главным образом в бутен-1 на растворимых катализаторах на основе аллоксипроизводного четырехвалентного титана. Затем образующийся димер отгоняют, а соединение титана наносят из кубового остатка на высокодисперсный носитель (обычно содержащий $MgCl_2$) и используют в качестве катализатора сополимеризации этилена с полученным димером. Таким образом, отпадает необходимость создания отдельного процесса синтеза бутена-1 полимеризационной чистоты. Возможно также проведение указанного процесса без стадии отгонки растворителя [35, 36]. Недостатком этих катализаторов является низкая активность и накопление в объеме реактора продуктов димеризации, что усложняет управление процессом и качеством образующегося полимера. Значительно более перспективны с технологической точки зрения бифункциональные катализаторы, в которых центры димеризации и соополимеризации закреплены на поверхности неорганического или полимерного носителя [37–41]. При этом становится возможным как повышение активности катализатора, так и уменьшение десорбции с его поверхности продуктов димеризации [42].

Краткое рассмотрение используемых в настоящее время технологий синтеза ЛПЭ показывает, что в их основе лежит процесс сополимеризации этилена с различными α -олефинами. При этом в большинстве случаев кроме первых процессов газофазной полимеризации типа «Unipol» [4] используются титан- и ванадийсодержащие катализаторы Циглера – Натта. Поэтому ниже мы попытались сопоставить результаты изучения гомо- и соополимеризации этилена на катализаторах Циглера – Натта различного строения.

ВЛИЯНИЕ α -ОЛЕФИНА НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

В работах по сополимеризации этилена с α -олефинами на катализаторах Циглера – Натта первого поколения [43, 44] установлено, что введение в реакционную среду α -олефина приводит к понижению скорости процесса и молекулярной массы образующегося полимера. Оба эти эффекта вполне объяснимы в рамках существующих представлений, если предположить, что процесс сополимеризации представляет собой последовательные акты взаимодействия молекул этилена и α -олефина с центром роста, протекающие через стадии комплексообразования мономеров с участием атома металла центров роста и их (мономеров) встраивания по связи $Mt-C$. При этом α -олефин конкурирует с этиленом в процессе комплексообразования, но медленнее, чем этилен встраивается по связи

Mt—C, т. е. взаимодействие центра роста с молекулой α -олефина равнозначно их обратимой дезактивации в полимеризации этилена.

Высказанное предположение позволяет объяснить уменьшение активности катализатора при малом (до 3 мол.%) содержании сомономера в полимере.

Другой причиной уменьшения скорости полимеризации может служить повышение доли процессов ограничения роста цепи в присутствии сомономера. О возможности этого свидетельствует уменьшение молекулярной массы полимеров, получаемых в присутствии α -олефинов [43, 44].

В то же время при полимеризации этилена на растворимой катализитической системе первого поколения $(C_5H_5)_2TiCl-Al(C_2H_5)_2Cl$ в среде хлористого этила было установлено, что введение пропилена и бутилена в систему резко повышает начальную скорость полимеризации [45–48]. Активность катализатора, правда в значительно меньшей степени, возрасла и при повышении концентрации этилена в реакционной среде. При этом эффективность мономеров как промоторов полимеризации уменьшалась при переходе от бутена-1 к пропилену. Одновременно повышалась скорость дезактивации катализатора и уменьшалась молекулярная масса образующегося полимера. Наблюдаемые эффекты авторы объясняли тем, что α -олефин и этилен ускоряют процесс хлорирования Al-органического сокатализатора. Образовавшиеся при этом продукты, с одной стороны, за счет комплексообразования с соединением титана, повышают его каталитическую активность, а с другой — участвуют в процессах ограничения цепи.

При сополимеризации этилена с α -олефинами на ряде нанесенных катализаторов происходит повышение скорости полимеризации при введении в реакционную среду сомономера [49–62].

При сополимеризации этилена с гексеном-1 на катализитической системе $TiCl_4$ на $MgCl_2$ в супензионном режиме [49–51] было установлено, что введение в реакционную среду сомономера приводит к повышению активности катализатора и начальной скорости процесса в несколько раз. На основании того, что в присутствии гексена-1 исчезает индукционный период, был сделан вывод об участии этого олефина в образовании активных центров.

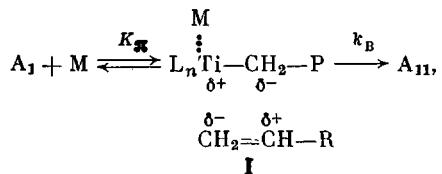
В работе [52] было показано, что полимеризация этилена на $TiCl_4/MgCl_2$ ускоряется и в присутствии децена-1 и 4-метилпентена-1. Введение в реакционную среду гексена-1, децена-1 и 4-метилпентена-1 способствует повышению константы начальной скорости полимеризации (k_{n0}) и скорости дезактивации катализатора. Одновременно с этим возрастает молекулярная масса полимера при постоянной его полидисперсности [52, 53].

При полимеризации этилена в супензионном режиме на массивном титан-магниевом катализаторе введение в реакционную среду бутена-1 приводит к одновременному повышению средневязкостной молекулярной массы полимера и константы скорости присоединения молекул этилена к активному центру с последним этиленовым звеном в растущей цепи [54]. При сополимеризации этилена с пропиленом на нанесенном катализаторе, содержащем Ti^{3+} и $MgCl_2$, также наблюдали повышение активности катализатора в присутствии сомономера [55].

Промотирующий эффект имеет место и при сополимеризации этилена с пропиленом, бутеном-1 и гексеном-1 на катализаторах VCl_4 на $MgCl_2$ и $TiCl_3 \cdot 0,3AlCl_3$ [56].

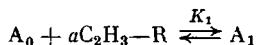
На наш взгляд, одновременное повышение скорости полимеризации и молекулярной массы образующегося полимера [51, 54, 56] свидетельствует о том, что в присутствии α -олефина возрастает константа скорости роста цепи k_p . Возможно [51], что k_p повышается в результате специфической сольватации активного центра молекулами α -олефина. Вызванное этим взаимодействием повышение полярности связи $Ti-C$ и соответственно положительного заряда на атоме титана и отрицательного заряда на атоме углерода облегчает стадию π -комплексообразования

(K_n) и внедрения молекулы этилена по связи Ti—C(k_n)

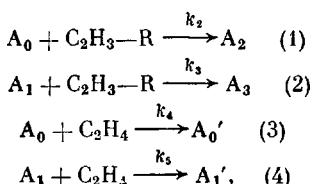


где $L = \text{Cl, AlEt}_2\text{Cl, MgCl}_2$; M — этилен или α -олефин; A_1 — центр роста, сольватированный α -олефином; A_{11} — центр роста A_1 после присоединения молекул мономера.

Промотирующий эффект наблюдается при концентрациях сомономера, когда содержание его звеньев в образующемся сополимере не превышает нескольких процентов. Поэтому для простоты кинетического описания предполагали, что скорость процесса определяется скоростью полимеризации этилена (реакции (3)–(4)), а влияние сомономера сводится к модификации исходных центров роста A_0 в результате обратимого комплексообразования с ними [51]



и дезактивации центров роста при взаимодействии с ними по механизму роста цепи (1), (2)



где A_2 и A_3 — центры роста A_0 и A_1 , взаимодействующие с α -олефином по механизму роста цепи; A'_0 и A'_1 — центры роста A_0 и A_1 после присоединения молекулы этилена. Расчет в рамках приведенной кинетической схемы (табл. 1) показал, что при сольватации α -олефином константа скорости полимеризации возрастает в 5–8 раз. При 80° в модификации центров роста участвует ~ 1 молекула α -олефина и константа устойчивости сольватного комплекса составляет 0,9–1,0. При этом модификация центров роста гексеном-1 приводит к повышению M_n полимера с $2,8 \cdot 10^4$ до $4,8 \cdot 10^4$.

Сделанные выводы хорошо согласуются с результатами исследования методом ЯМР ^{13}C различных фракций сополимеров этилена с пропиленом [62], в которых было установлено, что для фракции, растворимой в октане и нерастворимой в гексане, константы скорости присоединения молекул мономеров к центрам роста после одноименного мономерного

Таблица 1

Кинетические параметры элементарных актов сополимеризации этилена с 4-метилпентеном-1, гексеном-1 и деценом-1 на $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ при 80°
(Сокатализатор — дизобутилалюминийгидрид (2,8 ммоль/л),
содержание TiCl_4 в катализаторе 2,0 вес.% [51])

Кинетический параметр	α-Олефин		
	4-метилпентен-1	гексен-1	дeцен-1
k_1 , (л/моль) $^{-a}$	0,9	1,1	0,9
k_2 , л/моль	1,0	1,1	0,8
k_3 , л/моль	2,0	1,0	1,3
k_4 , л/моль·с	220	220	220
k_5 , л/моль·с	1600	1900	1500
a	0,8	0,7	0,7

звена (k_{11} и k_{22}) на порядок больше, чем для низкомолекулярной фракции, растворимой в гексане.

Интересно, что в отличие от растворимых и коллоиднодисперсных систем при сополимеризации этилена с бутеном-1 на высокоэффективных растворимых катализаторах В. Камински ($\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ — метилалюмоксан) при введении в реакционную среду 1 мол.% сомономера также наблюдается примерно двукратное повышение M_n — с $(5,8-6,5) \cdot 10^4$ до $10,8 \cdot 10^4$ [63]. Возможно, что высокая активность катализаторов В. Камински [64-66] отчасти связана с тем, что их центры роста могут сольватироваться мономером.

В работах [57-60] было показано, что при полимеризации этилена на титан-магниевом катализаторе в растворном режиме при $150-200^\circ$ введение в реакционную среду α -олефина также вызывает повышение скорости полимеризации. Была предложена математическая модель процесса [59], в рамках которой промотирующий эффект выражался в повышении константы скорости присоединения первой молекулы гексена-1 к каталитически активному соединению переходного металла.

В последующих исследованиях [60, 61] эта модель была развита с учетом нестационарности процесса полимеризации. Показано, что ускорение полимеризации наблюдается и в присутствии октена-1 и нонена-1, причем промотирующий эффект уменьшается с ростом длины алкильного радикала α -олефина в ряду гексен-1>октен-1>нонен-1.

Повышение концентрации гексена-1 и октена-1 при 150 и 200° обусловливает некоторое сужение ММР образующегося полиэтилена и уменьшение его молекулярной массы, что, вероятно, связано с повышением скорости передачи цепи на мономер [60].

При сополимеризации этилена с пропиленом, бутеном-1 и 4-метилпентеном-1 на $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ при 170° в присутствии AlEt_3 не наблюдалось повышения активности катализатора в присутствии α -олефина [67]. Возможно, это связано с тем, что в работе [67] анализировали только выход полимера за 40 мин, тогда как промотирующий эффект проявляется в основном в первые 15 мин полимеризации [60].

Введение в реакционную среду пропилена, бутена-1 и 4-метилпентена-1 приводило к уменьшению содержания в полимере концевых винильных групп $-\text{CH}=\text{CH}_2$ [67], образующихся в актах β -элиминирования Н и передачи цепи на мономер с участием концевого этиленового звена (табл. 2). В случае пропилена и бутена-1 наблюдаемое уменьшение M_n полиэтилена можно объяснить ограничением цепи с участием концевого α -олефинового звена, о чем свидетельствует повышение концентрации в полимере концевых винилиденовых групп $-\text{C}(\text{R})=\text{CH}_2$. В случае 4-ме-

Таблица 2

Структура и ММР сополимеров этилена с α -олефинами, получаемых при 170° на $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$, по данным ИК-спектроскопии [67]

Сомономер	Содержание в полимере, мол. %				$M_n \cdot 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$
	звеньев α -олефина	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$ р	общее содержание концевых двойных связей		
Пропилен	—	0,64	Нет	0,64	22,8	4,30
	2,3	0,42	0,18	0,60	15,1	5,34
	4,3	0,40	0,27	0,67	13,8	5,81
	6,8	0,31	0,36	0,67	11,7	6,53
Бутен-1	2,4	0,51	0,05	0,56	17,7	4,25
	3,5	0,54	0,08	0,62	18,3	5,10
	5,6	0,49	0,09	0,58	16,0	5,42
4-Метилпентен-1	2,5	0,55	Нет	0,55	19,7	4,35
	3,9	0,52	»	0,52	17,1	4,91
	4,8	0,50	»	0,50	16,8	5,63

тилпентена-1 содержание концевых винилиденовых групп в полимере не увеличивается. Уменьшение молекулярной массы сополимера при одновременном понижении содержания концевых двойных связей указывает на то, что α -олефин замедляет процессы передачи цепи и β -элиминирования с участием концевого этиленового звена и ускоряет передачу цепи на водород, алкилалюминий или способствует спонтанной дезактивации катализатора. Все это свидетельствует о том, что и в растворной полимеризации α -олефин модифицирует центры роста, меняя их катализитические свойства.

Таким образом, сопоставление полученных различными авторами результатов позволяет сделать вывод о том, что при сополимеризации как в растворе, так и в суспензии на нанесенных катализаторах молекулы α -олефина модифицируют центры роста, значительно меняя их катализитические свойства. Возможно, это обусловлено специфической сольватацией центров роста молекулами α -олефина.

Как уже отмечено во введении, возможность получения сополимеров этилена с α -олефинами является одной из основных характеристик катализатора. Поэтому представляет интерес более подробно рассмотреть, как модификация активного центра сомономером и другие параметры структуры катализатора, а также условия полимеризации влияют на содержание α -олефиновых звеньев в образующемся полимере.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С α -ОЛЕФИНАМИ НА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Известно, что при температуре около 200° содержание α -олефиновых звеньев в сополимерах с этиленом c_n значительно больше, чем в сополимерах, получаемых при той же концентрации сомономера в суспензионном процессе [2, 68]. В то же время при сополимеризации на нанесенных катализаторах при температурах менее 90° имеет место обратная зависимость c_n от температуры реакции. Так, при сополимеризации этилена с пропиленом на системе $TiCl_4/MgO-AlEt_3$ [69] повышение температуры от 30 до 90° приводит к уменьшению содержания α -олефиновых звеньев в образующемся полимере (табл. 3).

При сополимеризации этилена с гексеном-1 на $TiCl_4/MgCl_2$ наблюдается аналогичная зависимость (рис. 1). С повышением температуры синтеза от 50 до 80° содержание гексеновых звеньев в сополимере уменьшается в 1,5–2 раза [53]. Кинетические расчеты показывают, что содержание звеньев в сополимере количественно коррелирует с числом молекул α -олефина во внешней координационной сфере центра роста (рис. 2). Это позволяет предположить, что стадиям координации и внедрения мономера предшествует стадия внешнесферного комплексообразования с центром роста. С повышением температуры внешнесферные комплексы диссоциируют и вероятность вхождения α -олефина в полимерную цепь уменьшается. Сдвигом равновесия между сольватированными и несольватированными центрами роста, возможно, обусловлена зависимость r_1 и r_2 от концентрации сомономеров при сополимеризации этилена с пропиленом на $\delta-TiCl_3$ и $VOCl_3$ [70, 71].

Сольватация активного центра сомономером является далеко не единственным фактором, определяющим содержание сомономера в образующемся сополимере. Судя по данным работ [2, 68], закрепление соеди-

Таблица 3

Зависимость констант сополимеризации этилена (r_1) с пропиленом (r_2) на катализитической системе $TiCl_4/MgO-AlEt_3$ от температуры синтеза [69]

Температура полимеризации, °C	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	Температура полимеризации, °C	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
30	4,7	0,28	1,32	70	7,8	0,13	1,01
50	6,3	0,21	1,30	90	7,6	0,12	0,91

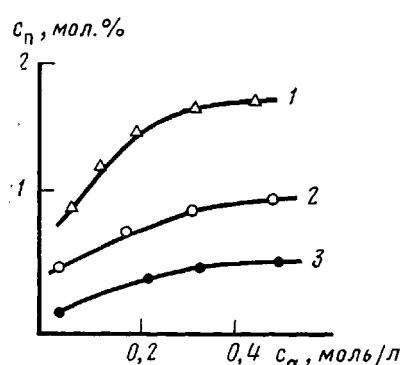


Рис. 1

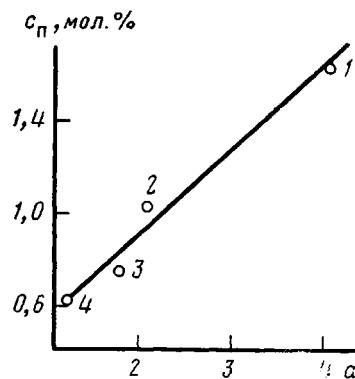


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость содержания гексеновых звеньев в сополимере c_n от концентрации генена-1 в реакционной среде c_α при температуре синтеза 50 (1), 70 (2) и 80° (3). Катализатор $TiCl_4/MgCl_2$, $[C_2H_4]=0,31$ моль/л

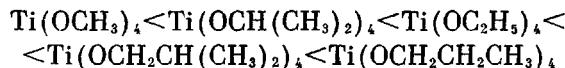
Рис. 2. Зависимость содержания гененовых звеньев в сополимере c_n от числа молекул гексена во внешней координационной сфере центра роста a при температуре синтеза 50 (1), 70 (2), 80 (3) и 90° (4). Катализатор $TiCl_4/MgCl_2$

нения переходного металла на носителе, включающее сольватационный механизм, понижает его сополимеризующую способность. Возможно, это связано со стерическими трудностями при подходе объемной молекулы α -олефина к гетерогенизированному центру роста. Об этом, в частности, свидетельствуют результаты работы [72], в которой было показано, что при сополимеризации этилена с α -олефинами на $TiCl_4/MgCl_2$ и $TiCl_3 \cdot 0,3AlCl_3$, количество сомономера, вошедшего в полимерную цепь, хорошо коррелирует с величиной стерической константы E_s его алкильного радикала. При этом с увеличением длины углеродной цепи вероятность вхождения α -олефина в сополимер уменьшается. При сополимеризации этилена в растворном режиме на титан-магниевом катализаторе наблюдали аналогичную зависимость [61, 73]. В одних и тех же условиях скорость вхождения сомономера в полимер уменьшалась при переходе от пропилена к бутену-1 и 4-метилпентену-1 [74] и от гексена-1 к октену и ионену [60].

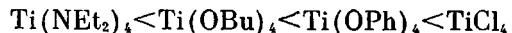
По результатам исследования методом ЯМР ^{13}C строения концевых групп сополимеров [74–77] с увеличением стерического объема алкильного радикала α -олефина уменьшается также скорость его внедрения по связи $Ti-C$. Так, скорости внедрения этилена, пропилена, бутена-1, 3-метилбутена-1, 3-метилпентена-1 и 3-этилпентена-1 по связи $Ti-CH_3$ при полимеризации на $TiCl_3$ относятся как 280 : 56 : 40 : 8 : 5 : 1 [74]. При сополимеризации этилена с пропиленом на той же катализитической системе отношение скоростей присоединения этилена и пропилена по связи $Ti-CH_3$ значительно ниже, чем для последующих актов роста полимерной цепи, что свидетельствует об энантиоселективности реакции роста цепи [75].

Это положение хорошо согласуется с результатами квантово-механических расчетов [78], согласно которым энергия активации координации молекулы олефина на атоме титана зависит от конформации ближайших к атому титана звеньев полимерной цепи.

В то же время отмечено [79], что катализическая активность соединений титана определяется электроотрицательностью лигандов, а не их стерическим влиянием. При сополимеризации этилена в суспензионном режиме на катализаторах, полученных нанесением в шаровой мельнице алкоксидов титана на $MgCl_2$, скорость процесса увеличивается в ряду

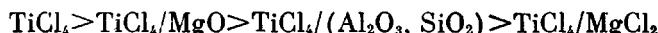


Скорость полимеризации возрастает также при последовательной замене бутоксильных лигандов на атомы хлора и увеличении электроотрицательности лигандов в ряду



При сополимеризации этилена со стиролом закрепление соединения переходного металла (СПМ) на носителе, напротив, повышает содержание сомономера в получаемом полимере [80]. В сополимере, синтезированном на $\text{TiCl}_4/\text{MgO}-\text{AlEt}_3$, содержание стирола в 1,5 раза больше, чем в сополимере, полученном при тех же условиях на $\text{TiCl}_4-\text{AlEt}_3$. Возможно, это связано с большей, чем у α -олефинов, полярностью двойной связи в стироле. В результате для стирола сольватационный эффект действует сильнее, чем стерический.

При сополимеризации этилена с пропиленом на TiCl_4 и TiCl_4 , закрепленном на MgO , Al_2O_3 , SiO_2 и MgCl_2 , сополимеризующая способность катализаторов уменьшается в ряду [81]



Анализ спектров ЯМР ^{13}C сополимеров этилена с пропиленом, полученных на различных гетерогенных катализаторах [82–84] (табл. 4), показывает, что закрепление TiCl_4 на носителе приводит к понижению вероятности вторичного присоединения пропиленовых звеньев (по типу «голова к голове»). Закрепление TiCl_4 на MgCl_2 практически не влияет на склонность к чередованию звеньев, тогда как нанесение TiCl_4 на MgO и алюмосиликат соответственно повышает и понижает вероятность этого процесса. Судя по мольной доле метиленовых последовательностей ($n=1$), вероятность присоединения молекулы пропилена к центру роста, в котором последнее мономерное звено также пропиленовое, возрастает при гетерогенизации катализатора в ряду



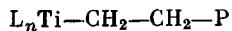
Эти результаты не укладываются в рамки представлений о преимущественно стерическом контроле скорости встраивания олефина в полимерную цепь, так как закрепление центра роста на носителе должно усилить стерические трудности при подходе молекулы α -олефина к центру роста и тем самым уменьшить вероятность присоединения подряд двух молекул пропилена.

В то же время этот результат вполне согласуется с высказанным выше предположением о том, что стадиям роста цепи предшествует стадия сольватации α -олефином активного центра нанесенного катализатора. Центры роста с последним этиленовым и пропиленовым звеньями можно представить следующим образом:

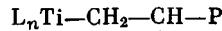
Таблица 4

Состав и распределение последовательностей в сополимерах этилена с пропиленом, полученные на различных катализаторах при 70° [82–84]

Катализатор	Содержание C_3H_6 в сополимере	Доля последовательностей $(-\text{CH}_2-)_n$ мол. % при n						r_1	r_2	Вероятность вторичного присоединения
		1	2	3	4	5	6			
$\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$	36,1	47	0	20	0	13	21	16,4	0,08	0
$\text{VOCl}_3/\text{MgCl}_2$	35,8	38	4,2	20	3,7	15	19	—	—	0,079–0,134
TiCl_3	43,2	57	0	22	0	6	15	14,2	0,17	0
$\text{TiCl}_3 \cdot 0,33\text{AlCl}_3$	60,1	49,6	0	25,1	0	14,4	11,1	4,9	0,21	0
TiCl_4	61,6	37,8	9,9	20,4	10,1	13,7	7,8	4,4	0,14	0,200–0,239
TiCl_4/MgO	58,3	46,8	0	28,2	0	12,9	12,1	6,9	0,11	0
$\text{TiCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$	59,8	58,4	4,1	6,5	3,6	10,3	17,1	15,2	0,10	0,077–0,162



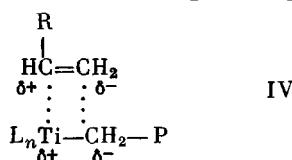
II



III

Очевидно, что структура III за счет положительного индуктивного эффекта метильной группы более полярна, чем структура II. Из-за этого центр роста III сильнее сольватируется α -олефином. В результате вероятность присоединения молекулы α -олефина на центре III выше, чем на центре II — это приводит к повышению содержания в полимере пропиленовых последовательностей. Предложенная схема согласуется с тем фактом, что при сополимеризации пропилена с бутеном-1 скорость присоединения мономерных звеньев не зависит от природы концевого звена [85], поскольку в данном случае все центры роста должны иметь близкую полярность.

В рамках сольватационной модели укладывается и уменьшение вероятности вторичного присоединения пропиленовых звеньев на нанесенных катализаторах, когда перед встраиванием молекула олефина оказывается ориентированной относительно связи $Ti - C$ против правила Марковникова



Сольватационные эффекты делают такую ориентацию менее вероятной из-за ориентации молекулы α -олефина во внешней координационной сфере центра роста (структуре IV).

Следует сразу же отметить, что приведенные рассуждения носят чисто качественный характер и не учитывают химическую и физическую неоднородность центров роста на поверхности носителя и возможность десорбции части соединения переходного металла с поверхности катализатора. Последним, возможно, обусловлен тот факт, что при сополимеризации этилена с бутеном-1 на $TiCl_4/(Al_2O_3, SiO_2) - AlEt_3$ в образующемся полимере сочетается повышенное содержание как нормальных, так и вторичных пропиленовых диад. В то же время, учитывая, что поправка на неоднородность центров роста приводит к повышению содержания в сополимере последовательностей из двух и трех звеньев сомономера [86], вывод о повышении вероятности присоединения молекулы α -олефина к последнему пропиленовому звену можно считать достоверным. Этот вывод хорошо согласуется с результатами работ [87–89], в которых высказано предположение, что сополимеризация этилена с пропиленом на $TiCl_4/MgCl_2$, и других нанесенных катализаторах протекает на двух типах активных центров, на одном из которых образуется статистический сополимер (в предлагаемой схеме центр II), а на другом — сополимеры преимущественно микроблочной структуры (в предлагаемой схеме центры III).

Результаты опытов по фракционированию сополимеров этилена с пропиленом, полученных на $VCl_4/MgCl_2$, $TiCl_4/MgCl_2$, $TiCl_4/SiO_2$ и $TiCl_3$ [83, 84] показывают, что с увеличением молекулярной массы фракции сополимера значения соответствующих ей констант сополимеризации для этилена растут, а для пропилена уменьшаются.

Данный результат хорошо согласуется с кинетическими расчетами при описании сольватационного эффекта. Согласно им, при модификации сомономером активного центра константа скорости присоединения к нему молекул этилена возрастает на порядок, а константа, описывающая взаимодействие с α -олефином, практически не меняется (табл. 1). Поскольку при этом на сольвированных центрах образуется ПЭ с большей молекулярной массой, высокомолекулярные фракции сополимера оказываются обогащенными этиленовыми звеньями.

Уменьшение содержания сомономера способствует уменьшению содержания в полимере доли нормальных и вторичных пропиленовых последовательностей [82–84].

Таким образом, анализ имеющихся в литературе данных позволяет предположить, что сополимеризующая способность катализатора определяется в основном двумя факторами: стерическими затруднениями при координации молекулы α -олефина на атоме металла активного центра и сольватационным взаимодействием молекул α -олефина с центром роста. Первый в основном определяет термодинамический барьер присоединения молекулы α -олефина по связи Ti—C, а второй — действующую концентрацию молекул α -олефина у центра роста и их ориентацию перед актом π -комплексообразования.

Сольватация центров роста непосредственно связана с их полярностью, изменение которой может существенно менять активность и сополимеризующую способность катализаторов. Поэтому нам представлялось целесообразным проанализировать имеющиеся в литературе данные о влиянии поляризующих добавок — кислот Льюиса и галогенсодержащих органических соединений на процесс полимеризации на нанесенных катализаторах.

ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА — НАТТА

Первые работы в этой области были связаны с изучением влияния различных кислот Льюиса AlCl_3 , AlEtCl_2 , SnCl_4 , TiCl_4 и BF_3 на катализитические свойства растворимой системы дициклопентадиенилдихлорид титана — диэтилалюминийхлорид в гомополимеризации этилена [45, 90]. Оказалось, что модификация кислотой Льюиса повышает число активных центров и константу скорости роста цепи, что проявляется в повышении активности катализатора и молекулярной массы образующегося полимера. Авторы объясняют оба эффекта повышением степени поляризации активного центра в результате его комплексообразования с кислотой Льюиса.

При полимеризации этилена на растворимой катализитической системе $\text{TiCl}_4 - \text{AlR}_3 - \text{Ph}_2\text{Mg}$ введение сильной кислоты Льюиса — SbCl_5 до мольного отношения $\text{SbCl}_5 : \text{TiCl}_4 = 1 : 1$ также повышает скорость полимеризации и молекулярную массу образующегося полимера [91].

При сополимеризации этилена с пропиленом на растворимой катализитической системе $\text{VOCl}_3 - \text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ добавление в реакционную среду TiCl_4 при атомном отношении $\text{Ti} : \text{V} = 0,5 - 4$ вызывает повышение активности системы в $\sim 1,5$ раза [92]. По мнению авторов, это связано с повышением константы скорости роста при постоянном числе активных центров.

Модификация катализитической системы $\text{Ti}(\text{OBu})_4 - \text{AlEt}_2\text{Cl}$ слабыми кислотами Льюиса — хлоридами магния, марганца, кобальта, никеля — приводила к ускорению полимеризации пропиленена и понижению энергии активации процесса [93]. Введение в катализитическую систему более сильных кислот Льюиса — хлоридов железа, галлия, гафния, циркония, таллия и ниobia — напротив, препятствовало полимеризации. На основании полученных результатов было высказано предположение, что кислоты Льюиса образуют комплекс с атомом титана активного центра.

Вывод о возможности изменения свойств центров роста в результате комплексообразования с кислотой Льюиса представляет значительный интерес и при рассмотрении механизма полимеризации этилена на массивных и нанесенных титан-магниевых катализаторах, поскольку в них возможно обменное взаимодействие между соседними атомами титана как одинаковой [94, 95], так и разной [96] валентности.

Таким образом, соседние молекулы хлорида титана, как сильные кислоты Льюиса, могут проявлять модифицирующее действие. Возможно, этим отчасти объясняется полицеントровость титан-магниевых катализаторов, так как центры на основе изолированных атомов титана и молекул СПМ, взаимодействующих с одной, двумя и т. д. молекулами того же СПМ, должны отличаться по катализитическим свойствам.

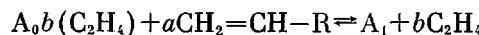
Это, отчасти, подтверждается тем, что на катализаторах на основе MgO и TiCl_4 , в которых ассоциации молекул хлорида титана препятствует

их химическое связывание с поверхностью носителя, образуется ПЭ с относительно узким ММР [97].

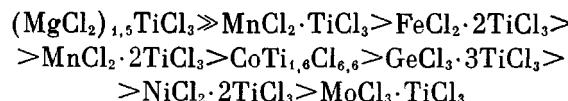
Возможность модификации $TiCl_4$ на $MgCl_2$ оксихлоридом ванадия изучали в работе [98]. В результате кинетических исследований полимеризации этилена на титан-ванадий-магниевых катализаторах различного состава было установлено, что модификация $TiCl_4/MgCl_2$ оксихлоридом ванадия уменьшает каталитическую активность хлорида титана. С повышением концентрации $AlEt_3$ в реакционной среде активность $TiCl_4$ возрастает, приближаясь к активности $TiCl_4/MgCl_2$, не модифицированного $VOCl_3$. Сопоставление этих данных с результатами ЭПР и полярографических исследований [99] позволяет предположить, что при совместном нанесении $TiCl_4$ и $VOCl_3$ образуют на поверхности $MgCl_2$ комплексы, которые препятствуют алкилированию $TiCl_4$ с катализатором, а в результате алкилирования образуются кинетически независимые титановые и ванадиевые центры.

Модификация $TiCl_4$ на поверхности $MgCl_2$ более сильной кислотой Льюиса — $SnCl_4$ вызывает понижение активности катализатора [100]. В то же время модификация четыреххлористым оловом массивных катализаторов на основе $TiCl_3$ способствует повышению их активности [101, 102]. Возможно, что уменьшение активности $TiCl_4/MgCl_2$ в присутствии четыреххлористого олова вызвано изменением характера взаимодействия $TiCl_4$ с поверхностью $MgCl_2$ в присутствии $SnCl_4$.

При гомополимеризации этилена модификация $TiCl_4/MgCl_2$ четыреххлористым оловом приводит к повышению порядка реакции по мономеру от первого до второго [103]. Для объяснения этого эффекта было высказано предположение, что молекулы мономера могут сольватировать центры роста по тому же механизму, что и молекулы α -олефина. Следовательно, в реакционной среде происходит модификация части центров роста за счет обратимого внешнесферного комплексообразования с молекулами этилена и полимеризация на модифицированных и исходных центрах роста. Введение в реакционную среду гексена-1 понижает порядок реакции по этилену до первого. В рамках сольватной модели это может быть объяснено тем, что гексен-1, обладающий большим дипольным моментом, вытесняет молекулы этилена из внешней координационной сферы активного центра.



Модификация $TiCl_4/MgCl_2$ хлоридами Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} при полимеризации этилена в сусpenзионном режиме приводит к повышению каталитической активности и молекулярной массы полимера [104]. Аналогичный эффект наблюдали при полимеризации этилена в растворе на катализаторах на основе тетраалкооксидов титана на носителе $MgCl_2$, модифицированном $NiCl_2$, полученным *in situ* [105]. Одновременное повышение молекулярной массы полимера и скорости полимеризации позволяет предположить, что при модификации $TiCl_4/MgCl_2$ хлоридами никеля, кобальта и железа повышается константа скорости роста цепи. В то же время при полимеризации этилена в присутствии твердых растворов $TiCl_3$ в хлоридах металлов активность катализаторов уменьшается в ряду [106, 107]



По всей видимости, модифицирующее действие хлоридов переходных металлов не сводится к прямому взаимодействию с хлоридом титана и определяется взаимодействием как минимум между тремя компонентами катализатора — модифицирующим соединением, $MgCl_2$ и хлоридом переходного металла.

При изучении полимеризации этилена на катализаторах Циглера — Натта первого поколения было выявлено, что в некоторых случаях введение в реакционную среду галогенсодержащих органических соединений

способствует повышению активности катализитической системы [45]. Подробными исследованиями полимеризации этилена на катализитических системах на основе дицикlopентадиенилдихлорида титана в присутствии аллилхлорида, бензилхлорида, трифенилхлорметана, хлористого этилена, *трет*-бутилхлорида было установлено, что процесс сопровождается регенерацией $(C_5H_5)_2TiCl_2$ за счет окисления образующегося в ходе полимеризации $(C_5H_5)_2TiCl$ и хлорированием сокатализатора, уменьшающим его восстановительную способность. Кроме того, продукты хлорирования сокатализатора ($AlRCl_2$ и $AlCl_3$) модифицируют центры роста, повышая их активность.

Введение галогеналкилов RX в качестве активаторов широко используют при полимеризации этилена в супензионном [108–113], растворном [114–116] и газофазном [117] режимах на катализаторах, содержащих соединения ванадия. В качестве окислителя чаще всего используют хлороформ [108–110, 112–116, 118] и дихлорметан [114]. RX применяют также для промотирования высокотемпературной полимеризации этилена на Ti- и Zr-содержащих катализаторах [118]. В этом случае в реакционную среду вместе с катализатором или постепенно в ходе процесса вводят дихлорметан, хлорциклобутан, дихлорметан, дихлорэтан [118]. Вероятно, как и для гомогенных катализаторов, повышение активности нанесенных систем связано с регенерацией катализитически активных соединений переходных металлов за счет окисления их перевосстановленных форм. Об этом, в частности, свидетельствует повышение активности нанесенных ванадиевых катализаторов в присутствии окислителя — O_2 [119].

В последнее время появился ряд патентов [101, 102, 120], в которых RX использовали для регулирования параметров ММР полиэтилена, получаемого на титан-магниевых катализаторах. Так, при полимеризации этилена на массивном титан-магниевом катализаторе на основе $TiCl_3$ в супензионном режиме при 85° [103, 104] введение в реакционную среду 1,2-дихлорэтана, 2,2,4,4-тетрахлорэтана, 1,1,2-трихлорпропана, дибромметана или хлорэтана приводило к расширению ММР полимера с M_w/M_n 5–9 до 18–20 при практически постоянной активности катализатора и среднечисленной молекулярной массе.

При полимеризации этилена на $TiCl_4/MgCl_2$ в супензионном режиме при 90° в присутствии $AlEt_3$, введение в реакционную среду *н*-, *втор*-, *трет*-бутилхлорида, этилбромида и хлорбензола резко меняло реологические свойства образующегося полимера; текучесть расплава возрастила в ряду [121] *н*-BuCl < *трет*-BuCl < EtBr < *втор*-BuCl. Отношение показателей текучести расплава при нагрузках 21,6 и 5,0 кг уменьшалось в ряду $PhCl \gg > \text{трет}-\text{BuCl} > \text{EtBr} > \text{н}-\text{BuCl} > \text{втор}-\text{BuCl}$. Активность катализатора уменьшается в присутствии $PhCl$, *втор*- BuCl , не меняется в присутствии *н*- BuCl и возрастает при введении в реакционную среду *трет*- BuCl и EtBr.

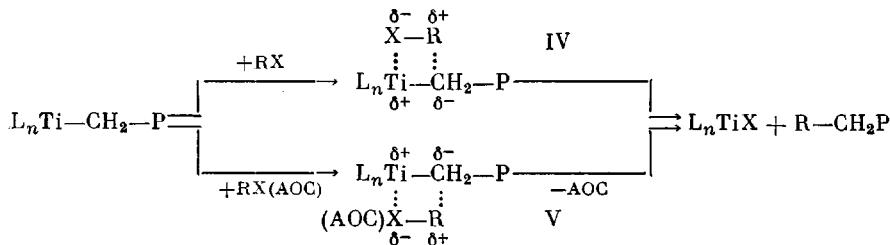
В отличие от патентов [101, 102] при полимеризации этилена на $TiCl_4$, нанесенном на $MgCl_2$ и модифицированном хлоридом кобальта, введение в реакционную среду, *н*-, *втор*-, *трет*-бутилхлорида, этилбромида и хлорбензола приводило к сужению ММР получаемого ПЭ [122]. При этом в случае алкилгалогенидов M_n и M_w уменьшались, а в случае $PhCl$, напротив, возрастили. Кинетическими исследованиями было установлено, что эти изменения не являются, как в случае дицикlopентадиенилдихлорида титана, результатом взаимодействия RX с сокатализатором, а обусловлены взаимодействием RX с хлоридом титана.

Введение в реакционную среду *трет*-бутилхлорида и этилбромида вызывало увеличение начальной скорости полимеризации. Этот эффект нельзя объяснить предположением [45] об активации катализатора за счет регенерации катализитически пеактивных форм хлорида титана, поскольку в начальный момент реакции перевосстановление хлорида титана маловероятно.

В присутствии хлорбензола наблюдалось двукратное повышение среднечисленной молекулярной массы образующегося ПЭ, что также не укладывается в известные представления об RX как агенте передачи цепи.

Для объяснения наблюдаемых эффектов было высказано предполо-

жение [122], что взаимодействие RX с активным центром складывается из стадии сольватации центра роста, аналогичной сольватации α -олефина, и присоединения RX по связи Ti—C



При этом сольватировать активный центр может как сам RX (структура IV), так и его комплекс с алюминийорганическим соединением (AOC, структура V).

Если связь C—X малореакционноспособна, как в случае PhCl, то преобладает эффект сольватации, в результате которого повышается молекулярная масса образующегося полимера. Некоторое уменьшение при этом константы скорости полимеризации, возможно, связано с тем, что сольватирующие молекулы хлорбензола диффузационно препятствуют подходу мономеров к центру роста.

Если связь C—X достаточно реакционноспособна, то преобладает процесс присоединения RX по связи Ti—C, в результате M_n уменьшается.

Таким образом, анализ литературных данных позволяет высказать предположение, что кинетические особенности полимеризации этилена и сополимеризации его с α -олефинами на нанесенных катализаторах, а также MMP, состав и строение образующихся полимеров во многом определяются специфической сольватацией активных центров молекулами α -олефина или модифицирующей добавки. При сополимеризации сольватационное взаимодействие определяет действующую концентрацию сомономера у центра роста, а стерические условия координации молекул сомономера на атоме металла центра роста — энергию активации вхождения сомономера в полимерную цепь.

Выявленные закономерности позволяют лучше понять взаимосвязь между условиями синтеза ЛПЭ и его строением и свойствами. Они могут быть использованы при поиске оптимальных технологических режимов синтеза конкретных марок ЛПЭ и выборе оптимальных путей регулирования параметров процесса и образующегося полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шпаковская Г. Б., Яковлев С. А., Лейтман М. И., Шапкина А. И. // Последние достижения в области газовой полимеризации. М., 1983. 27 с.
- Веселовская Е. В., Северова Н. И., Дунтов Ф. И., Голосов А. П., Каравес А. Н., Гольденберг А. Л., Крейцер Т. В., Бухгалтер В. И. // Сополимеры этилена. Л., 1983. 224 с.
- Manke A. S. // Popul. Plast. 1983. V. 28. № 11. P. 11.
- Голован Э. Н., Шпаковская Г. Б., Лейтман М. И., Козырева Р. П., Гузенко Г. Г., Михайлова Л. А. // Современное состояние и тенденции развития линейного полиэтилена низкой плотности и средней плотности на установках низкого и высокого давления. М., 1983. 42 с.
- Ward T. W. // Rev. gen. caoutchouc et plast. 1985. V. 62. № 649. P. 39.
- Bork S. // Kunststoffe. 1984. B. 74. № 9. S. 474.
- Мидзути Х. // Никкаке генпо. Japan Chem. Industr. Assoc. Man. 1982. V. 35. № 4. P. 29.
- Сарагамэ К. // Кобунск како. Polymer Appl. 1985. V. 34. № 2. P. 71.
- Constantin A., Georgeta A., Viorica D. // Mater. Plast. 1982. V. 19. № 4. P. 207.
- Ratra C. P. // Popul. Plast. 1985. V. 30. № 6. P. 34.
- Sue F. // Plast. World. 1984. V. 42. № 12. P. 38.
- Concha M. // Package Engineer. 1983. V. 28. № 4. P. 76.
- Gray J. // Progr. Rubber and Plast. Technol. 1985. V. 1. № 1. P. 2.
- Leaversuch R. // Mod. Plast. Intern. 1986. V. 16. № 9. P. 66.
- Benaboura A., Deffieux A., Sigwalt P. // Makromolek. Chem. B. 1987. B. 188. № 1. S. 21.
- Cheng H. N., Bennett M. A. // Makromolek. Chem. B. 1987. B. 188. № 1. S. 135.

17. Кренцель Е. А., Клейнер В. И., Стоцкая Л. Л. // Высшие полиолефины. М., 1984. С. 38.
18. Грозова Г. В. // Хим. пром-сть за рубежом. 1989. Т. 315. № 3. С. 31.
19. Kashiwa H., Toyota A. // CEER. Chem. Econ. and Engng Rev. 1986. V. 18. № 10. Р. 14.
20. Hsieh H. L. // Catal. Rev. 1984. V. 26. № 3/4. Р. 631.
21. Shiga A., Sasaki T., Kikuzono V. // Chem. Express. 1987. V. 2. № 4. Р. 209.
22. Tait P. J. T., Rooney J. M., Joung R. N., Bevington J. C., Blachley D. C., Tidswell B. M. // Macromolec. Chem. London. 1984. V. 3. Р. 3.
23. Doi Y., Keii T. // Chromatogr. Foams Copolyer. Berlin, 1986. Р. 201.
24. Zakharov V. A., Bukanov G. D., Yermakov J. I. // Industr. Rev. Berlin, 1983. Р. 61.
25. Захаров В. А. // Механизм катализа. Т. 2. Новосибирск, 1984. С. 75.
26. Минскер К. С., Карнасас М. М. // Теорет. и эксперим. химия. 1986. Т. 22. № 2. С. 160.
27. Минскер К. С., Карнасас М. М., Заиков Г. Е. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 1. С. 29.
28. Захаров В. А., Букатов Г. Д., Ермаков Ю. И. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 11. С. 2243.
29. Жубанов Б. А., Заворожин Н. Д. // Координация и катализ в полимеризации олефинов. Алма-Ата, 1987. 256 с.
30. Kashiwa H., Toyota A. // CEER. 1986. V. 202. Р. 14.
31. Chem. Market. Report. 1981. № 7. Р. 27.
32. Chem. Engng. 1982. V. 89. № 10. Р. 66.
33. Kato T. // Коге дзайре. 1982. Т. 30. № 7. С. 117.
34. Mod. Plast. Intern. 1980. V. 10. № 10. Р. 12, 26, 55.
35. Пат. 2565591 Франция. 1985.
36. Beach D., Kissin U. V. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 11. Р. 3027.
37. Заявка 3621763 ФРГ. 1988.
38. Пат. 3446775 ФРГ. 1986.
39. Пат. 3446776 ФРГ. 1986.
40. Пат. 3446777 ФРГ. 1986.
41. Помогайло А. Д., Распопов Л. Н., Хрисостомов Ф. А. // Проблемы и перспективы развития производства «Томский нефт.-хим. завод». Томск, 1989. С. 46.
42. Сурков Н. Ф., Дастан С. П., Помогайло А. Д., Дьячковский Ф. С. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 3. С. 714.
43. Чирков Н. М., Матковский П. Е. // Сополимеризация на комплексных катализаторах. М., 1974. 232 с.
44. Thomalle B. // Polimer – tworz. wielkoczasteczk. 1982. Т. 27. № 4. S. 157.
45. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. // Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М., 1976. 415 с.
46. Матковский П. Е., Белов Г. П., Лисицкая А. П., Руссиан Л. Н., Брикенштейн Х.-М. А., Герасина М. П., Чирков Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 7. С. 1662.
47. Мешкова И. Н., Лисицын Д. М., Пебалк В. В., Белов Г. П., Визен Е. И., Распопов Л. Н., Гринев В. Г. // Препринт ИХФ АН СССР. Черноголовка, 1983. 23 с.
48. Брикенштейн Х.-М. А., Белов Г. П., Герасина М. П., Дьячковский Ф. С., Матковский П. Е. // Препринт ИХФ АН СССР. Черноголовка, 1983. 32 с.
49. Семенова А. С., Григорьев В. А., Стефанович Л. Г., Сигалова Г. С., Гольденберг А. Л., Захаров В. А., Никитин В. Е., Злотников Л. М., Павлюченко Л. Н. // Модификация, структура и свойства полимеризационных пластмасс. Л., 1981. С. 51.
50. Злотников Л. М., Семенова А. С., Пономарева Е. А., Стефанович Л. Г., Будтов В. П. // Каталитические и инициирующие системы для синтеза и модификации полимеров. Л., 1984. С. 8.
51. Иванчев С. С., Крыжановский А. В., Гапон И. И., Пономарева Е. А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 4. С. 264.
52. Иванчев С. С., Гапон И. И., Крыжановский А. В. // Тез. докл. I Всесоюз. школы-семинара «Металлоорганические соединения и полимеризационный катализ». Звенигород, 1988. С. 51.
53. Иванчев С. С., Крыжановский А. В., Гапон И. И., Пономарева Е. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 66.
54. Böhm L. L. // Makromolek. Chem. 1981. B. 182. № 2. S. 3291.
55. Basico V., Corradini P., Ferraro A., Proto A. // Makromolek. Chem. 1986. B. 187. № 5. S. 1125.
56. Echevskaya L. G., Zakharov V. A., Bukanov G. D. // React. Kinet. Catal. Letters. 1987. V. 34. № 1. Р. 99.
57. Финогенова Л. Т., Захаров В. А., Буният-заде А. А., Букатов Г. Д., Плаксунов Т. К. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 404.
58. Финогенов Л. Т., Буният-заде А. А., Плаксунов Т. К. // Азерб. хим. журн. 1876. № 5. С. 46.
59. Становая С. С., Крейцер Т. В., Сигалова Г. С., Иванчев С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 174.
60. Иванчев С. С., Крейцер Т. В., Становая С. С., Зотиков Э. Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 388.

61. Становая С. С., Сигалова Г. С., Карасев А. Н., Гольденберг А. Л. // Пласт. массы. 1987. № 12. С. 13.
62. Ammendola P., Zambelli A., Oliva L., Tanaredi T. // Makromolek. Chem. 1986. В. 187. № 5. С. 1175.
63. Камински В., Медлер Х., Вольдт Р. // Синтез и химические превращения полимеров. Т. 3. Л., 1986. С. 10.
64. Kaminski W., Lüker H. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1984. В. 5. № 4. С. 225.
65. Камински В. // Междунар. симпоз. «Связь между гомогенным и гетерогенным катализом». Т. 1. Новосибирск, 1986. С. 201.
66. Kaminski W. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1985. № 2. Р. 373.
67. Kashiwa N., Tōsutsui T., Toyota A. // J. Polymer. Bull. 1984. V. 12. № 2. Р. 111.
68. Архипова З. В., Григорьев В. А., Веселовская Е. В., Андреева И. Н., Семенова А. С., Северова Н. Н., Шагилова А. В. Полиэтилен низкого давления. Л., 1980. 240 с.
69. Баулин А. А., Родионов А. Г., Иванчев С. С., Гольденберг А. Л., Асиновская А. С. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 4. С. 262.
70. Smith W. V. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1980. V. 18. Р. 1587.
71. Kakugo M., Naito J., Mizunuma K., Miyatake T. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 3. Р. 1150.
72. Kissin J. V., Beach D. L. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 2. Р. 333.
73. Kashiwa N., Toyota A. // J. Japan. Petrol. Inst. 1985. V. 28. № 5. Р. 355.
74. Ammendolo P., Zambelli A. // Makromolek. Chem. 1984. В. 185. № 11. С. 2451.
75. Ammendolo P., Vitagliano A., Oliva L., Zambelli A. // Makromolek. Chem. 1984. В. 185. № 11. С. 2421.
76. Cheng H. N., Smith D. A. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. Р. 2065.
77. Ammendolo P., Oliva L., Gianotti G., Zambelli A. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 1. Р. 1407.
78. Авдеев В. И., Захаров И. И., Захаров В. А., Букатов Г. Д., Ермаков Ю. И. // Журн. структур. химии. 1977. Т. 18. № 3. С. 525.
79. Umberto Z., Clario G., Gianni P. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1984. В. 5. № 9. С. 567.
80. Баулин А. А., Сидорова И. П., Гольденберг А. Л. // Пласт. массы. 1982. № 10. С. 22.
81. Баулин А. А., Иванчев С. С., Родионов А. Г., Крейцер Т. В., Гольденберг А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С 1486.
82. Ечевская Л. Г., Букатов Г. Д., Захаров В. А., Носов А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 2. С. 149.
83. Родионов А. Г., Баулин А. А., Хачатуров А. С., Шляков А. М., Иванчев С. С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1075.
84. Jechevskaya L. G., Bukatov G. D., Zakharov V. A. // Makromolek. Chem. 1987. В. 188. № 11. С. 2573.
85. Soga K., Ohtake M., Ohnishi R., Doi Y. // Makromolek. Chem. 1985. В. 186. № 6. С. 1129.
86. Ross J. F. // J. Macromolec. Sci. A. 1984. V. 21. № 4. Р. 453.
87. Doi Y., Ohnishi R., Soga K. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1983. В. 4. № 3. С. 169.
88. Jaughlin K. W., Hoeve C. A. // J. Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1986. V. 27. № 2. Р. 246.
89. Usami T., Gotoh Y., Takayama S. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1986. V. 27. № 2. Р. 110.
90. Фушман Э. А., Шупик А. Н., Львовский В. Л., Боршова Л. Ф. // Гомо- и сополимеризация этилена на комплексных катализаторах. М., 1983. С. 86.
91. Glavehev I., Kabaivanov V., Petrova T., Damjanov S. // Polymer Commun. 1983. № 3. Р. 95.
92. Проняев В. Н., Афанасьев Н. Д. // Пром-сть синт. кауч. и резино-техн. изделий. 1985. № 6. С. 3.
93. Soga K., Doi Y., Keii T. // 8th Intern. Congr. Catal. Weinheim, 1984. V. 5. Р. 349.
94. Zakharov V. A., Makhtarulin S. Y., Polyboyarov V. A., Anufrienko V. F. // Makromolek. Chem. 1984. В. 185. № 9. С. 1781.
95. Xu J., Zeng J. // Xiamen Univ. Nat. Sci. 1987. V. 26. № 4. Р. 449.
96. Brant P., Speca A. N. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 11. Р. 2740.
97. Баулин А. А., Новикова Е. И., Малькова Г. Я., Максимов В. Л., Вышинская Л. И., Иванчев С. С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 1. С. 181.
98. Баулин А. А., Крыжановский А. В., Захаров П. С., Богданов-Катьков Н. В., Казаков В. П. // Журн. прикл. химии. 1987. № 4. С. 873.
99. Семенов В. Д., Афанасьев И. Д., Проняев В. И. // Журн. прикл. химии. 1986. № 6. С. 1284.
100. Иванчев С. С., Крыжановский А. В., Захаров П. С., Богданов-Катьков Н. В. // Журн. прикл. химии. 1988. № 5. С. 1085.
101. Заявка 58-4722 Япония. 1983.
102. Заявка 58-4723 Япония. 1983.
103. Крыжановский А. В., Гапон И. И., Иванчев С. С. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 1. С. 108.
104. Пат. 58-12885 Япония. 1983.

105. Пат. 4198315 США. 1980.
106. Geco A., Perego P., Cesari M., Cesca S. // J. Appl. Polymer Sci. 1979. V. 23, P. 1319.
107. Geco A., Bertolini G., Brusonone M., Cesca S. // J. Appl. Polymer Sci. 1979. V. 23, P. 1333.
108. Пат. 4665140 США. 1987.
109. Пат. 4665141 США. 1987.
110. Пат. 4665138. США. 1987.
111. Пат. 4657997. США. 1987.
112. Заявка 59-45309 Япония. 1984.
113. Заявка 60-53505 Япония. 1984.
114. Заявка 0193629 ЕПВ. 1986.
115. Пат. 4434242 США. 1985.
116. Заявка 59-210905 Япония. 1984.
117. Заявка 62-25112 Япония. 1987.
118. Заявка 60-262803 Япония. 1985.
119. Дубинкова И. Л., Мешкова И. Н., Дьячковский Ф. С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2089.
120. Пат. 4657988 США. 1988.
121. Крыжановский А. В., Захаров П. С., Богданов-Катыков Н. В., Поляков А. А., Иванчев С. С. // Пласт. массы. 1988. № 4. С. 20.
122. Иванчев С. С., Крыжановский А. В., Захаров П. С., Богданов-Катыков Н. В., Пономарева Е. Л. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1167.

Охтинское Научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
12.07.89

A. V. Kryzhanovskii, S. S. Ivanchev

**SYNTHESIS OF LINEAR POLYETHYLENE ON SUPPORTED
ZIEGLER-NATTA CATALYSTS**

S u m m a r y

Main directions of development of technology of synthesis of linear PE are reviewed and the works on study of its preparation features are analysed. The results of kinetic studies of (co)polymerization of ethylene related with the structure and characteristics of supported titanium- and vanadium-magnesium catalysts and the data on microstructure and MMD of formed polymers are generalised. Some effects: increase of the rate of the reaction and of MM of a formed polymer in the presence of α -olefine, increase of the constant of copolymerization of ethylene with α -olefines under enhancing of synthesis temperature and features of copolymers microstructure are shown not to be explained in the framework of known conceptions. The specific solvation of growing centres with molecules of α -olefine or modifying additive is shown to be a factor affecting the features of copolymerization of ethylene with α -olefines on titanium- and vanadium-magnesium catalysts.