

где  $\mu$  ( $M, 0$ ) – дифференциальное распределение исходного и частично растворенного образцов полимера;  $d_0$  – начальная толщина пленки;  $\theta(M^*-M)$  –  $\theta$ -функция, принимающая дискретные значения 0 (при  $M^*< M$ ) и 1 (при  $M^*> M$ );  $M^*$  – предельная величина ММ полимера, растворимого в данных условиях [6];  $\alpha = \pi D_m / 4d_0^2$ ,  $D_m$  – коэффициент диффузии мономера.

Второе слагаемое в уравнении (I) описывает изменение ММР за счет вымывания низкомолекулярных фракций при  $M < M^*$ . Естественно, что наиболее быстро теряются легкие фракции.

Таким образом, с улучшением термодинамического качества смешанного растворителя для ультратонких пленок ПММА характерны ограниченное набухание, затем растворение с переменной и постоянной скоростями.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брюэр Дж. Р. Электронно-лучевая технология. М., 1984. С. 99.
2. Perrin D. D., Armarego W. L. F., Perrin D. R. Purification of Laboratory Chemicals. Oxford, 1966.
3. Manjikow J., Paparu J. S., Soane D. S., Hess D. W., Bell A. J. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62(2). № 15. Р. 682.
4. Генкин В. Н., Мыльников М. Ю. // Микроэлектроника. 1989. Т. 18. № 1. С. 15.
5. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. С. 312.
6. Лишиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 3. С. 353.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском государственном университете  
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
27.09.89

УДК 541.64:547(313.2+254.6+258.2)

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

#### ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С $\alpha$ -ОЛЕФИНАМИ НА ТИТАН- И ВАНАДИЙ-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Сопоставлены закономерности сополимеризации этилена с пропиленом, бутеном-1, гексеном-1, 4-метилпентеном-1, деценом-1 на титан- и ванадий-магниевые катализаторах в суспензионном режиме. Показано, что с повышением длины алкильного радикала  $\alpha$ -олефина селективности титан- и ванадий-магниевых катализаторов по отношению к  $\alpha$ -олефину сближаются. При синтезе сополимеров этилена с высшими  $\alpha$ -олефинами (гексеном-1, деценом-1, 4-метилпентеном-1) предпочтительнее использовать более активные титан-магниевые катализаторы. Предполагается, что селективность титан- и ванадий-магниевых катализаторов к  $\alpha$ -олефинам  $C_3-C_{10}$  определяется особенностями внешнесферного комплексообразования последних с центрами роста.

В настоящее время большинство марок линейного ПЭ получают путем сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами на нанесенных катализаторах [1, 2]. При этом технологические параметры процесса синтеза во многом определяются подбором катализатора, который должен обладать достаточной активностью и селективностью к используемому  $\alpha$ -олефину. Поэтому нами были изучены особенности сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами различного строения на двух основных типах нанесенных катализаторов – титан- и ванадий-магниевых.

Сополимеризацию этилена с  $\alpha$ -олефинами проводили при  $80^\circ$  в гексане при концентрациях этилена 0,31 моль/л, водорода 10 ммоль/л, диизобутил-

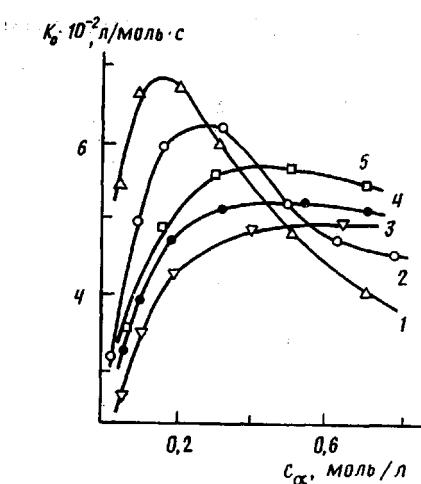


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $k_0$  от  $c_\alpha$  при сополимеризации этилена с пропиленом (1), бутеном-1 (2), деценом-1 (3), 4-метилпентеном-1 (4), гексеном-1 (5) на катализаторе I при  $80^\circ$  в гексане.  $[C_2H_4]=0,31$  моль/л

Рис. 2. Зависимость  $k_0$  от  $c_\alpha$  при сополимеризации этилена с пропиленом (1), бутеном-1 (2), деценом-1 (3), 4-метилпентеном-1 (4), гексеном-1 (5) на катализаторе II при  $80^\circ$  в гексане.  $[C_2H_4]=0,31$  моль/л

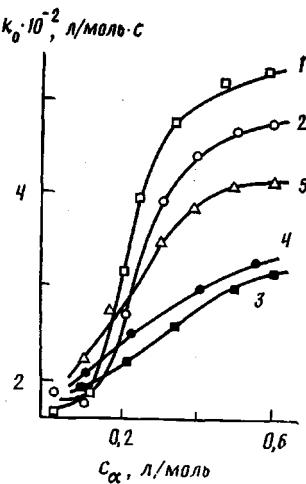


Рис. 2

алюминийгидрида 2,8 ммоль/л на установке, использованной в работе [3]. Катализаторы получали обработкой носителя на основе хлорида магния растворами  $TiCl_4$  (катализатор I) и  $VOCl_3$  (катализатор II) в гексане при  $80^\circ$ . Содержание  $TiCl_4$  и  $VOCl_3$  в катализаторах 2,1 и 2,3 вес.% соответственно. Константу скорости полимеризации в начальный момент времени  $k_0$  рассчитывали по методике, описанной в работе [3]. Константы сополимеризации определяли по уравнению Уолла [4].

При полимеризации этилена на катализаторе I введение в реакционную среду небольших количеств (0,1–2,0 моль/л) пропилена и бутена-1 приводит к более резкому повышению скорости процесса, чем введение тех же количеств гексена-1, 4-метилпентена-1 и децина-1. Для всех использованных  $\alpha$ -олефинов зависимость  $k_0$  от концентрации  $\alpha$ -олефина  $c_\alpha$  имеет экстремальный характер. При этом максимум на зависимости  $k_0$  от  $c_\alpha$  тем ярче выражен, чем меньше размеры алкильного радикала  $\alpha$ -олефина. В том же ряду от 4-метилпентена-1 и децина к пропилену уменьшается концентрация  $\alpha$ -олефина, соответствующая максимуму его промоторющей активности (рис. 1).

В отличие от процесса сополимеризации на титан-магниевом катализаторе при использовании в качестве катализатора  $VOCl_3$  на  $MgCl_2$  зависимость  $k_0$  от  $c_\alpha$  (рис. 2) имеет монотонный характер. Но если для гексена-1 и 4-метилпентена-1 она на начальном участке (при  $c_\alpha$  от 0 до 0,3 моль/л) близка к линейной, то для пропилена и бутена-1 она имеет вид параболы. Поэтому при низких концентрациях более активным промотором оказывается гексен-1, а при  $c_\alpha$  более 0,3 моль/л — пропилен.

Для количественного описания приведенных выше зависимостей была использована кинетическая схема [3], включающая модификацию исходных центров роста в результате обратимого комплексообразования с  $\alpha$  молекулами  $\alpha$ -олефина описываемого константой устойчивости  $K_1$ , полимеризацию этилена на исходном и модифицированном центрах роста с константами скорости  $k_4$  и  $k_5$  и соответственно дезактивацию этих центров со скоростями, определяемыми константами равновесия  $K_3$  и  $K_2$ .

Сравнение полученных значений  $k_5$  и  $k_4$  (таблица) свидетельствует о том, что при сополимеризации этилена на  $VOCl_3/MgCl_2$ , как и при полиме-

**Кинетические и термодинамические параметры процесса сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами на катализаторах I и II при 80°**

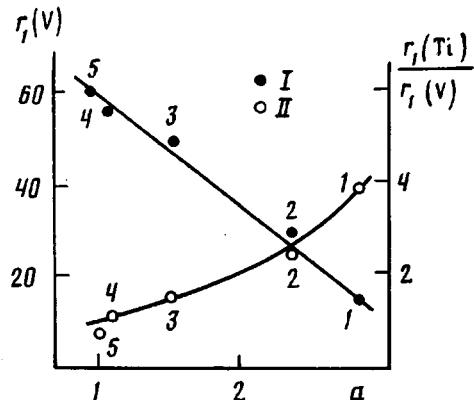
$\alpha$ -олефин	$K_1$	$K_2$	$k_4$	$k_5$	$K_3$ , л/моль	$\alpha$
	л/моль		л/моль·с			
<b>Катализатор I</b>						
Пропилен	12	3,9	220	1700	3,8	1,1
Бутен-1	7,8	2,5	220	1600	2,7	1,2
Гексен-1	1,9	1,6	220	1700	1,8	1,1
4-Метилпентен-1	1,8	1,1	220	1500	1,4	0,9
Децен-1	1,7	1,0	220	1400	1,1	0,9
<b>Катализатор II</b>						
Пропилен	27	1,7	140	1300	2,1	2,8
Бутен-1	14	1,3	140	900	1,0	2,4
Гексен-1	7,1	0,6	140	710	0,7	1,5
4-Метилпентен-1	3,0	0,3	140	520	0,3	1,2
Децен-1	2,7	0,2	140	480	0,2	1,1

ризации на катализаторе I, модификация  $\alpha$ -олефином центров роста приводит к резкому повышению их активности. Однако в отличие от полимеризации на титан-магниевом катализаторе при полимеризации на катализаторе II изменение природы  $\alpha$ -олефина приводит к заметному изменению модифицированного  $\alpha$ -олефином центра роста. Так, при переходе от децена-1 к 4-метилпентену-1, гексену-1, бутену-1 и пропилену  $k_5$  возрастает от 480 до 1300 л/моль·с. Одновременно в том же ряду возрастает количество молекул  $\alpha$ -олефина во внешней координационной сфере центров роста и устойчивость комплексов этих молекул с центром роста (таблица, параметры  $\alpha$  и  $K_1$ ). Аналогичное повышение  $K_1$  наблюдается и при сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами на титан-магниевом катализаторе I. Однако в этом случае переход от децена-1 к бутену-1 не сопровождается повышением числа модифицирующих центров роста молекул  $\alpha$ -олефина. Значение параметра  $\alpha$  во всех случаях близко к единице.

Вероятно, различие во взаимодействии титан- и ванадий-магниевых центров роста с молекулами  $\alpha$ -олефинов связано с тем, что внешнесферная координация молекул  $\alpha$ -олефинов на ванадиевых центрах роста за счет особенностей их пространственного строения протекает легче, чем на титановых. Это предположение согласуется с уменьшением числа молекул  $\alpha$ -олефина во внешней координационной сфере ванадиевых центров роста при переходе от пропилена к децену-1, симбатном с увеличением объема алкильного радикала  $\alpha$ -олефина.

Сравнение сополимеризующей способности катализаторов проводили при концентрациях  $\alpha$ -олефинов в реакционной среде в пределах 2,0–2,7 моль/л. Судя по значениям  $K_1$ ,  $k_4$  и  $k_5$  в этих условиях, при сополимеризации этилена с деценом, гексеном-1 и 4-метилпентеном-1 96–99% полимера образуется на сольватированных центрах роста. При сополимеризации этилена с пропиленом и бутеном-1 в тех же условиях количество полимера, образовавшегося на немодифицированных  $\alpha$ -олефином центрах роста, колеблется от 0,06 до 0,8 вес. %. При указанных выше концентрациях  $\alpha$ -олефина состав полученного сополимера должен практически совпадать с составом сополимера, образующегося на сольватированных центрах роста. Определенные в этих условиях значения констант сополимеризации этилена с деценом-1, гексеном-1, 4-метилпентеном-1, бутеном-1 и пропиленом на  $\text{VOCl}_3/\text{MgCl}_2$  хорошо коррелируют с числом молекул  $\alpha$ -олефина во внешней координационной сфере центра роста (рис. 3). При этом с увеличением длины алкильного радикала  $\alpha$ -олефина и числа молекул

Рис. 3. Зависимость константы сополимеризации  $r_1(V)$  (I) при сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами на катализаторе II и отношения констант сополимеризации на титан- и ванадий-магниевых катализаторах  $r_1(Ti)/r_1(V)$  (II) от числа молекул  $\alpha$ -олефина  $a$ , модифицирующих центры роста ванадий-магниевого катализатора. 1 – пропилен; 2 – бутен-1; 3 – гексен-1; 4 – 4-метилпентен-1; 5 – децен-1



этого  $\alpha$ -олефина, взаимодействующих с центром роста (параметра  $a$ ), значения  $r_1$  для титан- и ванадий-магниевых катализаторов сближаются.

Это наблюдение позволяет сделать важный с практической точки зрения вывод о том, что для сополимеризации этилена с низшими  $\alpha$ -олефинами – пропиленом и бутеном выгоднее использовать ванадий-магниевые катализаторы, так как они обладают в этом случае большей сополимеризующей способностью. При синтезе сополимеров этилена с высшими  $\alpha$ -олефинами – гексеном-1, 4-метилпентеном-1 и деценом-1 преимущества ванадий-магниевых катализаторов в сополимеризующей способности оказываются минимальными, и в этом случае выгоднее использовать более активные титан-магниевые катализаторы.

Большая селективность ванадий-магниевых катализаторов к пропилену и бутену-1, по всей видимости, связана с тем, что их центры роста сольватируются в среднем двумя-тремя молекулами этих  $\alpha$ -олефинов, а не одной, как в случае титан-магниевого катализатора. В результате повышается концентрация молекул  $\alpha$ -олефина у ванадиевого центра роста и скорость входления  $\alpha$ -олефина в полимерную цепь.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что селективность титан- и ванадий-магниевых катализаторов к  $\alpha$ -олефинам  $C_3-C_{10}$  определяется особенностями внешнесферного комплексообразования последних с центрами роста.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гроздова Г. В. // Хим. пром-сть за рубежом. 1989. Т. 315. № 3. С. 31.
- Веселовская Е. В., Северова Н. И., Дунтов Ф. И., Голосов А. П., Карасев А. Н., Гольденберг А. Л., Крейцер Т. В., Бухгалтер В. И. // Сополимеры этилена. Л., 1983. 224 с.
- Иванчев С. С., Крыжановский А. В., Гапон И. И., Пономарева Е. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 4. С. 264.
- Хэм Д. Сополимеризация. М., 1971. 616 с.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
09.10.89