

УДК 541(64+127):547.313

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ РАСТВОРИМОСТИ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА В ПОЛИЭТИЛЕНЕ И ПОЛИПРОПИЛЕНЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ ДЛЯ РАСЧЕТА КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГАЗОФАЗНОЙ И СУСПЕНЗИОННОЙ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

© 2004 г. И. Н. Мешкова, Т. М. Ушакова, Н. М. Гульцева

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова

Российской академии наук

119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 04.02.2004 г.

Принята в печать 28.07.2004 г.

Определены константы растворимости этилена и пропилена в насыщенных полимерных продуктах – полиэтилене и изотактическом полипропилене, в интервале 22–70°C. Показано, что в отсутствие диффузионных ограничений кинетические параметры газофазного и супензионного процесса гомо- и сополимеризации этилена и пропилена (величина удельной скорости полимеризации, константы относительной реакционной способности сомономеров  $r_1$  и  $r_2$ ), рассчитанные с использованием концентрации мономеров в полимере, покрывающем частицы катализатора, имеют одинаковые значения.

Одно из главных направлений развития катализитической полимеризации олефинов – создание новых полимерных материалов на основе модифицированных полиолефинов и мультифазных полимерных смесей непосредственно в процессе многостадийного синтеза, проводимого путем последовательной гомо- и сополимеризации мономеров в среде инертного растворителя, жидкого мономера и из газовой фазы [1–4]. Сопоставление кинетических параметров (величин удельной скорости полимеризации, констант относительной реакционной способности сомономеров  $r_1$  и  $r_2$ ) отдельных стадий полимеризации, существующих в различных режимах, является важным и актуальным. Трудность в определении этих параметров связана с тем, что вопрос о реальных концентрациях мономеров, которыми надо оперировать при расчете величин удельной скорости полимеризации и констант  $r_1$  и  $r_2$ , и в настоящее время остается дискуссионным [5]. Так, использование в расчетах констант сополимеризации концентраций сомономеров в растворителе для супензионного процесса и в объеме реактора ( $[c_m] = p_m/RT$ ) в случае газофазной сополимеризации

приводит к получению разных по значению величин  $r_1$  [6, 7].

В работах, посвященных изучению процесса роста полимера на поверхности гетерогенного катализатора и морфологии насыщенных полимеров, высказывается мнение, что в ходе полимеризации частицы катализатора покрываются сплошной полимерной оболочкой, через которую и осуществляется доступ мономера к активным центрам [8, 9]. Исходя из таких представлений, для процессов как газофазной, так и супензионной гомо- и сополимеризации олефинов, определение кинетических параметров реакции (величин удельной скорости гомополимеризации, удельных скоростей вхождения мономеров в полимерную цепь, констант сополимеризации) необходимо проводить с учетом растворимости мономеров в насыщенных полимерах. Данные о величинах констант растворимости олефинов в их полимерных продуктах в широком диапазоне температур в литературе практически отсутствуют. В работе Michaels [10] приводится величина константы растворимости пропилена в линейном и разветвленном ПЭ при 25°C.

E-mail: lnov@chph.ras.ru (Мешкова Ирина Николаевна).

Задача настоящей работы – определение растворимости этилена и пропилена при различных температурах в насcentных полимерах – ПЭ и изотактическом ПП, находящихся как в сухом порошкообразном состоянии, так и в набухшем в присутствии углеводородного растворителя *n*-гептана состоянии. Образцы ПЭ и ПП были синтезированы на титан-магниевом катализаторе (ТМК). Задачей работы также являлось сравнение кинетических параметров газофазной и супензионной гомо- и сополимеризации этилена и пропилена на ТМК, рассчитанных с учетом концентрации мономеров в насcentном полимере.

Были исследованы супензионная полимеризация этилена в *n*-гептане и супензионная полимеризация пропилена в *n*-гептане и в среде жидкого пропилена; двустадийный процесс супензионной полимеризации этилена или пропилена с последующей газофазной полимеризацией этилена или пропилена соответственно; двустадийный процесс супензионной полимеризации этилена или пропилена с последующей газофазной сополимеризацией этилена с пропиленом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение образцов ПЭ и изотактического ПП и исследование гомо- и сополимеризации этилена и пропилена проводили на ТМК, предоставленном Институтом катализа СО РАН, в присутствии стереорегулирующей добавки, фенилтриэтилоксисилана и алюминийорганического сокатализатора  $\text{AlEt}_3$ . Использовали этилен и пропилен “полимеризационной степени чистоты”. Условия проведения процесса: 70°C, мольные отношения  $[\text{AlEt}_3] : [\text{Ti}] = 320$ ,  $[\text{AlEt}_3] : [\text{добавка}] = 20$ , давление мономера или подпитывающей мономерной смеси 2.5 атм. Мольное отношение сомономеров  $[\text{C}_3\text{H}_6] : [\text{C}_2\text{H}_4]$  в подпитывающей смеси при сополимеризации варьировали в интервале 0.2–5.7.

Полимеризацию осуществляли в стальном реакторе объемом 400 мл, снабженном устройствами для подачи растворителя, компонентов катализатора и мономеров, мешалкой для перемешивания реакционной массы. Супензионную гомо- или сополимеризацию проводили в спектрально-чистом *n*-гептане, предварительно осущенном и перегнанном над натриевой проволокой в атмосфере Ar. В реактор подавали растворитель, температуру повышали до 70°C, вводили компонен-

ты катализатора и затем мономер. В ходе полимеризации температуру, давление мономера или мономерной смеси, скорость перемешивания реакционной массы (1500–1700 об/мин) поддерживали постоянными. В случае двустадийного процесса последовательной гомополимеризации и сополимеризации формирование каталитического комплекса и первую стадию процесса осуществляли в среде *n*-гептана или жидкого пропилена. Для перехода на вторую стадию мономер и растворитель удаляли из реактора, систему вакуумировали (до  $10^{-2}$  мм рт. ст.) и вводили соответствующий мономер в случае гомополимеризации или смесь мономеров для сополимеризации. Вторую стадию гомополимеризации или сополимеризации проводили как газофазный процесс. Полученные полимерные продукты обрабатывали раствором HCl в этиловом спирте (5 мас. % HCl), отмывали этиловым спиртом и сушили под вакуумом при 60°C.

Молекулярно-массовые характеристики ПЭ и ПП определяли методом ГПХ (“Waters” 150-C ALC/GPC) в *o*-дихлорбензоле при 145°C и скорости потока 0.5 мл/мин с использованием высокотемпературной линейной микростирогелевой колонки. Калибровку выполняли по ПС-стандартам фирмы “Waters”.

Плотность образцов  $\rho$  измеряли методом градиентной трубы при 20°C (рабочая жидкость этанол/вода) с точностью до  $\pm 0.1\%$ .

Рентгенографические исследования порошкообразных образцов ПЭ и ПП проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 с излучением  $\text{CuK}_{\alpha}$ , током 20 мА, 40 кВ, в диапазоне углов 14°–28°. Степень кристалличности образцов  $\chi$  определяли по общепринятой методике Германса и Вайндингера [11], откорректированной согласно работе [12].

Плотность аморфной фазы ПЭ и ПП  $\rho_a$  рассчитывали из данных по общей плотности и степени кристалличности образцов полимеров по уравнению  $\rho^{-1} = \rho_k^{-1}\chi + \rho_a^{-1}(1 - \chi)$  [13], где  $\chi$  – “массовая” степень кристалличности,  $\rho$  – общая плотность ПЭ и ПП,  $\rho_k$  – плотность кристаллического ПЭ и ПП.

Степень изотактичности ПП устанавливали по содержанию в нем фракции, не растворимой в кипящем *n*-гептане. Состав этилен-пропиленовых

сополимеров определяли кинетическим методом [14] и из ИК-спектров сополимеров, полученных на спектрометре "Beckman" JR-4260, по отношению оптических плотностей полос поглощения 720 и 1380 см<sup>-1</sup> [15], а также методом спектроскопии ЯМР<sup>13</sup>C [16]. Спектры ЯМР<sup>13</sup>C записывали на спектрометре "Bruker" HM-400 при рабочей частоте 100.6 МГц и температуре 100°C. Для снятия спектров готовили 3–5%-ные растворы этилен-пропиленовых сополимеров в *o*-дихлорбензоле. При измерениях для внутренней стабилизации магнитного поля в раствор сополимера в стеклянном капилляре вводили гексадейтеродиметилсульфоксид.

Растворимость этилена и пропилена в ПЭ и ПП определяли на сорбционной установке волюмометрическим методом. Измеряли количество газа, поглощенное в равновесных условиях образцом полимера известной массы. Для этого перед началом измерений реактор, содержащий навеску полимера, в течение нескольких часов откачивали до вакуума 10<sup>-3</sup> мм рт. ст. Затем в него вводили известное количество этилена или пропилена, систему выдерживали до установления постоянного давления. В зависимости от природы мономера и полимера, давления газа и температуры время операции по насыщению полимера олефином составляло от 1 до 10 мин. Контроль за сохранением постоянного давления в системе газ–полимер осуществляли в течение 1 ч. При определении растворимости этилена и пропилена в ПЭ и ПП в присутствии углеводородного растворителя после вакуумирования полимера в реактор перед подачей олефина вводили *n*-гептан.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Определение констант растворимости этилена и пропилена в насcentных полимерах ПЭ и ПП*

Как известно, растворимость газов в аморфных неполярных полимерах при температурах выше температуры стеклования аналогична растворимости газов в органических жидкостях [17]. Равновесная концентрация газа в аморфном полимере является функцией парциального давления газа:  $c = K_{\Gamma}p$ , где  $K_{\Gamma}$  – константа растворимости, зависящая от температуры, природы газа и полимера. Образование кристаллической фазы в частично закристаллизованных полимерах сопровождается значительным уменьшением зна-

чения константы растворимости по сравнению с полностью аморфным полимером. Согласно данным, представленным в работе [10], величина константы растворимости газа в полукристаллических полимерах прямо пропорциональна объемной доли аморфной фазы:

$$K_{\Gamma} = (1 - \chi)K_{\Gamma}^* \quad (1)$$

Здесь  $K_{\Gamma}^*$  – константа растворимости газа в полностью аморфном полимере,  $\chi$  – степень кристалличности полимера.

В настоящей работе для определения констант растворимости этилена и пропилена в насcentных полимерах были использованы ПЭ и ПП, полученные на ТМК в режиме супензионной полимеризации. По данным рентгенографического анализа, степень кристалличности ПЭ равна 0.69, а ПП – 0.38. Плотность использованных образцов ПЭ и ПП составляла соответственно 0.96 и 0.919 г/см<sup>3</sup>; плотность аморфной части ПЭ  $\rho_a^{ПЭ}$  и ПП  $\rho_a^{ПП}$ , полученных с ТМК, 0.86 и 0.91 г/см<sup>3</sup>; молекулярная масса ПЭ была  $1.7 \times 10^6$ , ПП –  $5.0 \times 10^5$ ; степень изотактичности ПП равна 0.97.

Расчет констант растворимости этилена и пропилена в ПЭ и ПП ( $K_{\Gamma}^{M/\Pi}$ , моль/л атм, где  $M = C_2H_4, C_3H_6$ ;  $\Pi = ПЭ, ПП$ ) проводили по формулам

$$n_M = n_{M_0} - pV_r/RT, \quad (2)$$

$$K_{\Gamma}^{M/\Pi} = n_M/pV_{\Pi}(1 - \chi) = n_M/pQ_{\Pi}(1 - \chi)\rho_a^{-1}, \quad (3)$$

где  $n_{M_0}$  – количество молей мономера, введенное в реактор;  $n_M$  – количество молей мономера, поглощенное полимером;  $V_{\Pi}$  – объем полимера, л;  $V_r$  – объем газовой фазы в реакторе, л;  $p$  – давление мономера, атм;  $Q_{\Pi}$  – навеска полимера, г;  $\rho_a$  – плотность аморфной фазы полимера, г/мл.

При определении констант растворимости  $C_2H_4$  и  $C_3H_6$  в ПЭ и ПП температура варьировалась в интервале 22–75°C, давление этилена – от 5 до 21 атм, пропилена – от 0.1 до 5 атм. В указанных условиях были измерены величины  $K_{\Gamma}^{C_2H_4/ПЭ}$ ,  $K_{\Gamma}^{C_2H_4/ПП}$ ,  $K_{\Gamma}^{C_3H_6/ПЭ}$ ,  $K_{\Gamma}^{C_3H_6/ПП}$ . Установлено, что из-

менение найденных констант растворимости с температурой подчиняется закону Аррениуса. Из полулогарифмических зависимостей  $\lg K_{\Gamma}^{M/P} - 1/T$  (рис. 1) были найдены параметры уравнения  $K_{\Gamma}^{M/P} = Ae^{Q/RT}$  для растворимости этилена и пропилена в исследованных полиолефинах.

Для систем этилен–ПЭ  $K_{\Gamma} = 20 \times 10^{-3} e^{730/RT}$ , для этилен–ПП  $2.5 \times 10^{-3} e^{1700/RT}$ , для пропилен–ПЭ  $25 \times 10^{-3} e^{1330/RT}$  и для пропилен–ПП  $1.3 \times 10^{-3} e^{3100/RT}$ .

Более сложной экспериментальной задачей оказалось нахождение констант растворимости газов  $C_2H_4$  и  $C_3H_6$  в полимерах в присутствии *n*-гептана, используемого в качестве растворителя (P) в супензионной полимеризации олефинов,  $K_{\Gamma}^{M/P/P}$ . Мономер, подаваемый в реактор с полимером и растворителем, распределяется в полимере, набухшем в растворителе, в объеме растворителя, свободном от полимера, и в газовой фазе над системой полимер–растворитель. Выражение для нахождения  $K_{\Gamma}^{M/P/P}$  имеет вид

$$n_M = n_{M_0} - K_{\Gamma}^M p V_{\infty} - p V_r / RT \quad (4)$$

$$K_{\Gamma}^{M/P/P} = \\ = [n_{M_0} - K_{\Gamma}^M p V_{\infty} - p V_r / RT] / p Q_{\Pi} (1 - \chi) \rho_a^{-1}, \quad (5)$$

где  $K_{\Gamma}^M$  – константа Генри для растворимости этилена и пропилена в растворителе, моль/л атм;  $V_{\infty}$  – объем растворителя, введенного в реактор, л;  $V_r$  – объем газовой фазы в реакторе с полимером и растворителем, л.

Чтобы экспериментально определить объем газовой фазы в системе газ–полимер–растворитель (*n*-гептан)  $V_r = V_{\text{реактор}} - V_{\Pi}^* - V_p$ , необходимо установить объем полимера после набухания ( $V_{\Pi}^*$ ). Для этого из реактора известного объема ( $V_{\text{реактор}}$ ), содержащего набухший в растворителе полимер, полностью удаляли *n*-гептан и, используя инертный газ ( $N_2$ ), волюметрически определяли величину  $V_{\Pi}^*$ .

Известно, что в набухших полимерах после удаления из них растворителя развиваются быстрые трудно контролируемые релаксационные процессы, приводящие к уменьшению объема полимера по сравнению с объемом, занимаемым им

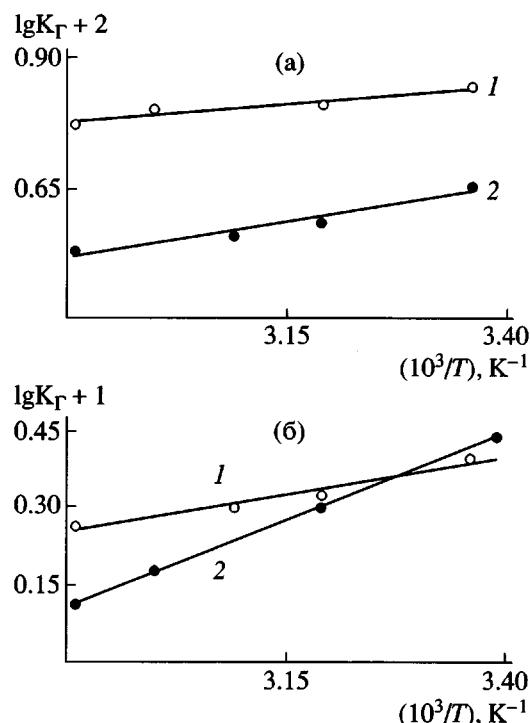


Рис. 1. Температурные зависимости констант растворимости этилена (а) и пропилена (б) в ПЭ (1) и изотактическом ПП (2).

в присутствии растворителя. С использованием метода ЭПР-спектроскопии [18] мы провели сравнение времени корреляции  $\tau$  вращения стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидина, введенного в “сухой” ПП, в ПП, набухший в *n*-гептане, а также в ПП после набухания и удаления *n*-гептана. Для “сухого” ПП  $\tau = 22.8 \times 10^{-10}$  с, для ПП после набухания в *n*-гептане и удаления *n*-гептана  $9.0 \times 10^{-10}$  с и ПП, набухшего в *n*-гептане,  $0.1 \times 10^{-10}$  с. Как видно, полимерная система после набухания в растворителе и удаления *n*-гептана по величине  $\tau$ , а следовательно, и по вязкости занимает промежуточное место среди изученных систем. Приведенные данные свидетельствуют о том, что в результате протекания релаксационных процессов в полимере после удаления из него растворителя экспериментально определяемая величина  $V_{\Pi}^*$  меньше, чем объем полимера в набухшем состоянии. По этой причине нам не удалось точно определить величину  $V_r$ , необходимую для расчета константы растворимости  $K_{\Gamma}^{M/P/P}$ .

Однако при использовании найденных значений  $V_r$  с помощью уравнения (5) в работе была проведена оценка величин констант растворимости  $C_2H_4$  и

**Таблица 1.** Константы растворимости этилена и пропилена в *n*-гептане, в ПП, набухшем в *n*-гептане, и в “сухом” ПП

Температура, °C	$K_{\Gamma}^M$ , моль/л атм	$K_{\Gamma}^{M/\text{ПП/}n\text{-гептан}}$ , моль/л атм	$K_{\Gamma}^{M/\text{ПП}}$ , моль/л атм
Этилен			
30	0.125	0.138	0.045
50	0.098	0.093	0.036
70	0.075	0.060	0.031
Пропилен			
30	0.620	0.510	0.238
40	0.520	0.350	0.200

$C_3H_6$  в ПЭ и ПП, набухших в *n*-гептане. Сделан вывод, что величины  $K_{\Gamma}^{M/\text{ПП}}$  выше, чем  $K_{\Gamma}^{M/\text{П}}$  в “сухих” ПЭ и ПП, и близки к константам растворимости этилена и пропилена в *n*-гептане  $K_{\Gamma}^M$  (табл. 1).

*Определение величин удельной скорости полимеризации и констант сополимеризации этилена и пропилена с использованием констант растворимости мономеров в насcentных полимерах*

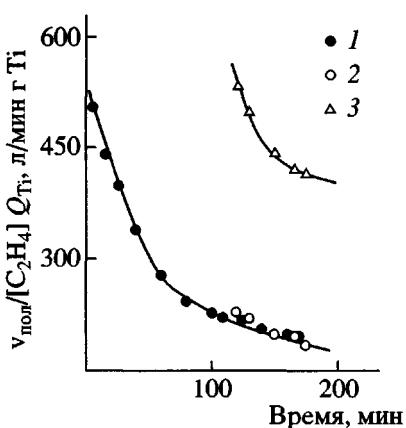
В изученных условиях процессы гомо- и сополимеризации протекали в кинетической области. Принимая во внимание, что в отсутствие диффузионных ограничений концентрация мономера у

активных центров определяется растворимостью мономера в аморфной части образующегося в ходе полимеризации полимера, расчет концентрации мономера в газофазном процессе полимеризации этилена и пропилена проводился с использованием найденных значений констант растворимости  $C_2H_4$  и  $C_3H_6$  в ПЭ и ПП. В случае супензионной полимеризации для расчета концентрации мономеров были взяты константы Генири для растворимости мономеров в *n*-гептане, которые, как нами было показано, близки к константам растворимости  $C_2H_4$  и  $C_3H_6$  в ПЭ и ПП в присутствии растворителя. Удельная скорость полимеризации пропилена в среде жидкого мономера определялась с учетом концентрации пропилена в реакционной зоне при заданной температуре полимеризации.

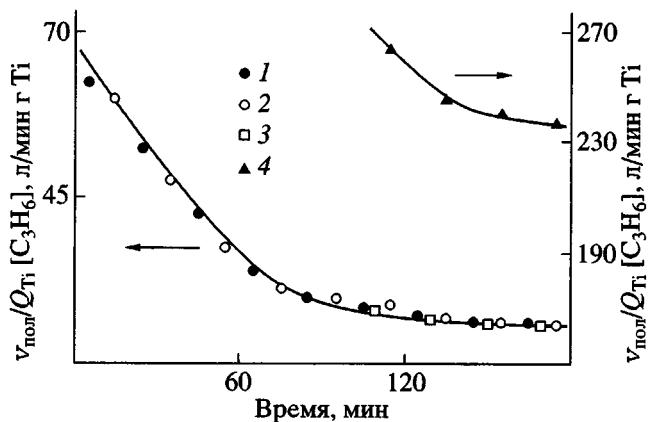
Величины удельной скорости полимеризации  $w$  рассчитывали по формулам:  $w = v_{\text{пол}}/K_{\Gamma}^{M/\text{П}} p Q_{\text{Ti}}$  (л/г Ти мин) для газофазной полимеризации ( $p$  (атм) – давление мономера в ходе полимеризации и  $v_{\text{пол}}$  (моль М/мин) – скорость полимеризации);  $w = v_{\text{пол}}/K_{\Gamma}^M p Q_{\text{Ti}}$  (л/г Ти мин) для полимеризации в *n*-гептане;  $w = v_{\text{пол}}/[C_3H_6]Q_{\text{Ti}}$  (л/г Ти мин) для полимеризации пропилена в среде жидкого пропилена.

На рис. 2 и 3 представлены временные зависимости удельной скорости полимеризации в присутствии ТМК для этилена в среде *n*-гептана (рис. 2, кривая 1), пропилена в среде *n*-гептана и в жидким пропилене (рис. 3, кривые 1 и 2), а также для двустадийного процесса супензионной полимеризации этилена и пропилена с переходом на газофазную полимеризацию соответствующего мономера (рис. 2, кривая 2 и рис. 3, кривая 3). Для удобства кинетические кривые первой стадии полимеризации этилена и пропилена в *n*-гептане в двустадийном процессе на этих рисунках не приведены. Из рис. 2 и 3 видно, что величины удельных скоростей газофазной полимеризации как этилена, так и пропилена, рассчитанные с использованием констант растворимости  $C_2H_4$  и  $C_3H_6$  в полимере, совпадают с величинами удельных скоростей супензионной полимеризации.

В то же время применение в расчетах удельной скорости газофазной полимеризации концентрации мономера в объеме реактора,  $C_M = n/V_r = p/RT$ , при-



**Рис. 2.** Кинетические кривые полимеризации этилена на ТМК: 1 – полимеризация этилена в *n*-гептане ( $K_{\Gamma}^{C_2H_4} = 0.075$  моль/л атм); 2, 3 – газофазная полимеризация этилена после предварительной полимеризации этилена в *n*-гептане (2 –  $K_{\Gamma}^{C_2H_4/\text{ПЭ}} = 0.059$  моль/л атм; 3 –  $[C_2H_4] = p_{C_2H_4}/RT$ ). 70°C,  $p_{C_2H_4} = 2.5$  атм.



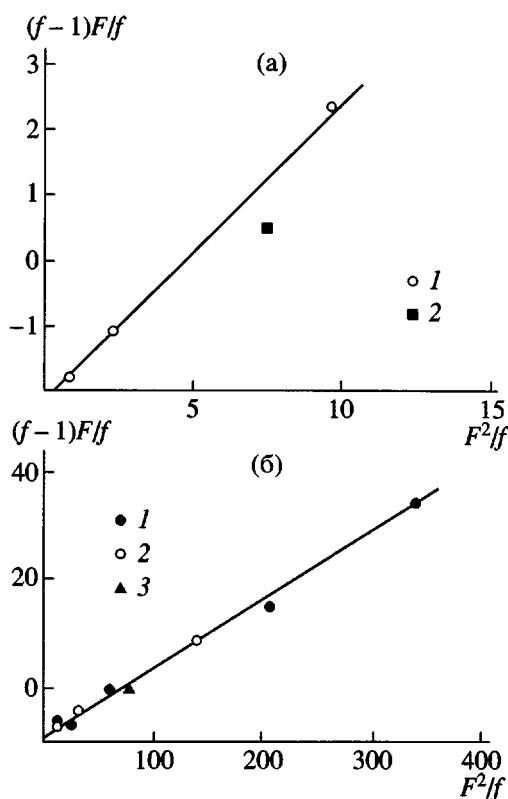
**Рис. 3.** Кинетические кривые полимеризации пропилена на ТМК: 1 – полимеризация пропилена в *н*-гептане ( $K_{\Gamma}^{C_3H_6} = 0.325$  моль/л атм); 2 – в среде жидкого пропилена ( $[C_3H_6] = 10.5$  моль/л); 3, 4 – газофазная полимеризация пропилена после предварительной полимеризации пропилена в *н*-гептане (3 –  $K_{\Gamma}^{C_3H_6/ПП} = 0.13$  моль/л атм, 4 –  $[C_3H_6] = p_{C_3H_6}/RT$  моль/л). 70°C,  $p_{C_3H_6} = 2.5$  атм.

водит к более высоким значениям  $w$  для полимеризации этилена (рис. 2, кривая 3) и пропилена (рис. 3, кривая 4).

Наряду с гомополимеризацией этилена и пропилена в работе были исследованы одностадийная сусpenзионная сополимеризация этилена и пропилена и двустадийный процесс газофазной сополимеризации после предварительной гомополимеризации этилена или пропилена. Величины констант сополимеризации определялись методом Файнемана–Росса [19] и по упрощенному уравнению [20]

$$r_1 = F/f$$

В случае сусpenзионной сополимеризации состав этилен–пропиленовых сополимеров  $f$  устанавливали кинетическим методом [14], из ИК-спектров сополимеров [15], а также методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  [16]; соотношения концентраций мономеров в реакционной зоне  $F$  – с учетом констант растворимости мономеров в *н*-гептане, которые, как уже отмечалось, близки к константам растворимости  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_6$  в соответствующих полимерах в присутствии растворителя.



**Рис. 4.** Зависимость состава этилен–пропиленовых сополимеров  $f$  от мольного соотношения мономеров в реакционной зоне  $F$  в координатах уравнения Файнемана–Росса. ТМК, 70°C,  $p = 2.5$  атм. а: 1 – газофазная сополимеризация после полимеризации пропилена в *н*-гептане, 2 – газофазная сополимеризация после полимеризации этилена в *н*-гептане,  $F = p_{C_3H_6}/p_{C_2H_4}$ ; б: 1 – сополимеризация в *н*-гептане,  $F = \frac{K_{\Gamma}^{C_3H_6} p_{C_3H_6}}{K_{\Gamma}^{C_2H_4} p_{C_2H_4}}$ ; 2 – газофазная сополимеризация после полимеризации пропилена в *н*-гептане,  $F = \frac{K_{\Gamma}^{C_3H_6/ПП} p_{C_3H_6}}{K_{\Gamma}^{C_2H_4/ПП} p_{C_2H_4}}$ ; 3 – газофазная сополимеризация после полимеризации этилена в *н*-гептане,  $F = \frac{K_{\Gamma}^{C_3H_6/ПЭ} p_{C_3H_6}}{K_{\Gamma}^{C_2H_4/ПЭ} p_{C_2H_4}}$ .

В двустадийном процессе при газофазной сополимеризации после гомополимеризации пропилена или этилена  $f$  определяли кинетическим методом.

В расчетах  $F$  были использованы два подхода. Во-первых, величину  $F$  находили из состава мономерной смеси в газовой фазе полимеризационной системы

$$F = \frac{p_{C_3H_6}}{p_{C_2H_4}}$$

Было показано, что в этом случае константы относительной реакционной способности этилена и пропилена имеют аномально низкие значения ( $r_1 = 2.26$  и  $r_2 = 0.55$  (рис. 4а, табл. 2)), согласно которым константы вхождения этилена и пропилена в полимерную цепь должны быть близки между собою. Это, как уже отмечалось другими авторами [6, 7], не типично для полимеризации олефинов с участием катализаторов Циглера–Натта.

Во-вторых, предполагая, что доступ сомономеров к активным центрам происходит через полимерную оболочку, образующуюся на первой стадии процесса (в полимеризации пропилена или этилена), для нахождения  $F$  были использованы установленные в работе величины констант растворимости мономеров в ПП и ПЭ. Состав мономерной смеси в реакционной зоне определяли согласно формулам

$$F = \frac{K_{\Gamma}^{C_3H_6/\text{ПП}} p_{C_3H_6}}{K_{\Gamma}^{C_2H_4/\text{ПП}} p_{C_2H_4}}$$

для газофазной сополимеризации после гомополимеризации пропилена;

$$F = \frac{K_{\Gamma}^{C_3H_6/\text{ПЭ}} p_{C_3H_6}}{K_{\Gamma}^{C_2H_4/\text{ПЭ}} p_{C_2H_4}}$$

для газофазной сополимеризации после гомополимеризации этилена.

Для газофазной сополимеризации, осуществляемой в условиях, когда процесс протекал в кинетической области и не контролировалась диффузией мономеров в образующийся полимер, были найдены константы относительной реакционной способности мономеров  $r_1$  и  $r_2$ , которые совпадали с константами супензионной сополимеризации этилена и пропилена, причем  $r_1 \gg r_2$  ( $r_1 = 7.3$ ;  $r_2 = 0.141$ ). Это видно из рис. 4б, на котором представлена зависимость  $f$  от  $F$  в координатах уравнения Файнемана–Росса для супензионной и газофазной сополимеризации, и данных табл. 2.

Таким образом, введение представлений о том, что реальная концентрация мономера вблизи активных центров определяется его растворимостью в полимере, покрывающем частицы катализатора, позволило сделать заключение, что на кинетические параметры как гомо-, так и

**Таблица 2.** Константы относительной реакционной способности этилена и пропилена в процессах супензионной и газофазной сополимеризации на ТМК при 70°C (константы сополимеризации рассчитаны методом Файнемана–Росса)

Способ проведения сополимеризации	Метод определения состава сополимера $f$	Мольное отношение концентраций сомономеров в реакционной зоне $F$	$r_1$	$r_2$
Супензионная в <i>n</i> -гептане	Кинетический и ИК-спектроскопия	$\frac{K_{\Gamma}^{C_3H_6} p_{C_3H_6}}{K_{\Gamma}^{C_2H_4} p_{C_2H_4}}$	$7.3 \pm 0.2$	$0.141 \pm 0.004$
	ЯМР $^{13}\text{C}$	$\frac{K_{\Gamma}^{C_3H_6} p_{C_3H_6}}{K_{\Gamma}^{C_2H_4} p_{C_2H_4}}$	$7.8 \pm 0.2^*$	—
Газофазная после предварительной полимеризации пропилена	Кинетический	$\frac{K_{\Gamma}^{C_3H_6/\text{ПП}} p_{C_3H_6}}{K_{\Gamma}^{C_2H_4/\text{ПП}} p_{C_2H_4}}$	$7.3 \pm 0.2$	$0.141 \pm 0.004$
		$\frac{p_{C_3H_6}}{p_{C_2H_4}}$	$2.26 \pm 0.04$	$0.55 \pm 0.04$
Газофазная после предварительной полимеризации этилена	Кинетический	$\frac{K_{\Gamma}^{C_3H_6/\text{ПЭ}} p_{C_3H_6}}{K_{\Gamma}^{C_2H_4/\text{ПЭ}} p_{C_2H_4}}$	$7.3 \pm 0.2$	$0.141 \pm 0.004$

\* Рассчитано по уравнению  $r_1 = F/f$ .

сополимеризации олефинов не влияет способ проведения процесса. Величины удельной скорости полимеризации этилена и пропилена, а также констант сополимеризации этих мономеров, рассчитанные с использованием найденных констант растворимости этилена и пропилена в ПЭ и ПП, имеют одинаковые значения, независимо от того, осуществляется ли синтез полиолефинов в среде растворителя или из газовой фазы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galli P., Cecchin G., Chadwick J.C., Del Duca D., Vecellio G. // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization / Ed. by Kaminsky W. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. P. 14.
2. Covezzi M. // Int. Symp. "Stepol'94". Milano. Italy, 1994. P. 132.
3. Gally P. // Plastics, Rubber and Composites Processing and Application. 1995. № 23. P. 1.
4. Stevens J.C. // 11 Int. Congress on Catalysis-40. Anniversary Studies in Surface Science and Catalysis. Baltimore, USA, 1996. P. 11.
5. Keii T. // Proc. 3 International Workshop on Heterogeneous Z-N Catalysts. JAIST. Japan, 2003. P. 19.
6. Zakharov V.A., Yecheskaya L.G., Bukatov G.D. // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 3. S. 559.
7. Zakharov V.A., Yecheskaya L.G., Bukatov G.D. // Polimery. 1989. V. 34. № 6–7. P. 277.
8. Wristers J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1973. V. 11. № 8. P. 1601.
9. Hamba M., Han-adebekun G.C., Ray W.H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 10. P. 2075.
10. Michaels A.S., Bixler H.J. // J. Polym. Sci. 1961. V. 50. № 154. P. 393.
11. Hermans P.H., Weidinger A. // Makromol. Chem. 1961. B. 50. S. 98.
12. Raspopov L.N., Belov G.P. // Acta Polymerica. 1990. V. 41. № 4. P. 215.
13. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978. С. 44.
14. Фирсов А.П., Мешкова И.Н., Кострова Н.Д., Чирков Н.М. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 11. С. 1860.
15. Corish P.J., Tunnidiffer M.E. // J. Polym. Sci. C. 1964. № 2. P. 187.
16. Soga K., Shiono T., Doi Y. // Polym. Bull. 1983. V. 10. № 3–4. P. 168.
17. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. С. 45.
18. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
19. Fineman M., Ross S.D. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. № 14. P. 269.
20. Bohm L.L. // J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. P. 279.

## Determination of Ethylene and Propylene Solubility Constants in Polyethylene and Polypropylene and Their Application for Calculation of Kinetic Parameters of Gas-Phase and Suspension Homopolymerization and Copolymerization of Olefins

I. N. Meshkova, T. M. Ushakova, and N. M. Gul'tseva

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—Solubility constants of ethylene and propylene in nascent polymer products (polyethylene and isotactic polypropylene) are estimated in a temperature interval of 22–70°C. In the absence of any diffusion limitations, kinetic parameters of gas-phase and suspension homopolymerization and copolymerization of ethylene and propylene (specific polymerization rate and reactivity ratios  $r_1$  and  $r_2$  of comonomers) calculated on the basis of monomer concentrations in a polymer covering catalyst particles are shown to be virtually the same.