
К ЮБИЛЕЮ ЖУРНАЛА
“КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ”

УДК 544.47

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЕКСЕНА-1 НА ВЫСОКОАКТИВНОМ ТИТАН-МАГНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

© 2020 г. М. А. Мацько^а, *, Л. Г. Ечевская^а, В. А. Захаров^а

^аФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: matsko@catalysis.ru

Поступила в редакцию 17.07.2019 г.

После доработки 30.07.2019 г.

Принята к публикации 31.07.2019 г.

В обзоре обобщены результаты, полученные авторами, по исследованию полимеризации гексена-1 на нанесенном титан-магниевом катализаторе. Рассмотрено влияние состава сложной титан-магниевой каталитической системы и состава реакционной среды, а также условий полимеризации на активность катализатора, молекулярный вес, молекулярно-массовое распределение и изотактичность получаемого полигексена. Выявлены основные факторы (состав каталитической системы и условия полимеризации), позволяющие в широких пределах регулировать активность катализатора и молекулярную структуру полигексена. Обсуждены возможные причины ряда особенностей полимеризации гексена-1 по сравнению с полимеризацией этилена и пропилена на титан-магниевых катализаторах.

Ключевые слова: полигексен, титан-магниевый катализатор, кинетика полимеризации, молекулярно-массовое распределение

DOI: 10.31857/S0453881120010062

Полигексен (ПГ) является перспективным полимерным материалом для применения в различных областях техники с учетом возможностей широкого регулирования его молекулярной массы и структуры за счет использования катализаторов различного типа и состава. Так, сверхвысокомолекулярный полигексен применяется в качестве современных противотурбулентных присадок, снижающих гидродинамическое сопротивление при транспортировке нефти и нефтепродуктов по трубопроводам. ПГ имеет хорошие вибропоглощающие свойства и может быть использован для получения полимерных композиционных материалов с демпфирующими свойствами. Будучи эластомерным полимером он может быть применен для получения полимерных композиций с полидиеновыми эластомерами, обладающих высокими адгезионными свойствами.

Для синтеза полигексена могут быть использованы каталитические системы различного состава, в том числе титан-магниевые катализаторы Циглера–Натта, современные варианты которых широко применяются в производстве полиэтиле-

на и полипропилена. Исследования полимеризации гексена-1 на титан-магниевых катализаторах различного типа представлены в работах [1–9]. В них приведены, в частности, данные об активности различных типов титан-магниевых катализаторов, обладающих в своем большинстве невысокой активностью. Однако эти результаты не позволяют выявить наиболее важные факторы и закономерности влияния состава каталитической системы и условий полимеризации на активность катализаторов и молекулярную структуру полимера, что необходимо для целенаправленного регулирования активности катализаторов, молекулярно-массовых характеристик и изотактичности полигексена.

В наших работах [10–13], опубликованных в период 2014–2019 гг., были исследованы кинетические особенности полимеризации гексена-1 на высокоактивном нанесенном титан-магниевом катализаторе (ТМК), используемом обычно для стереоспецифической полимеризации пропилена. В результате было определено влияние состава сложной каталитической системы на основе ТМК на скорость полимеризации, молекулярно-массовые характеристики и изотактичность получаемого полигексена, а также изучено влияние условий полимеризации (температуры реакции и состава реакционной среды) на скорость полиме-

Сокращения: ПГ – полигексен, ТМК – титан-магниевый катализатор, ДБФ – дибутилфталат, ТЭА – триэтилалюминий, ТИБА – триизобутилалюминий, D – внешний донор (алкилалкоксисилан), ММР – молекулярно-массовое распределение.

ризации и молекулярно-массовые характеристики полигексена. На основании полученных данных была установлена роль отдельных реакций в ограничении роста полимерной цепи, определяющих молекулярную массу полигексена, и рассчитаны кинетические характеристики этих реакций.

В представленном обзоре обобщены результаты, полученные нами при исследовании полимеризации гексена-1 на высокоактивном нанесенном титан-магниевом катализаторе и опубликованные в работах [10–13]. Обзор состоит из двух разделов. В первом разделе рассмотрено влияние состава каталитической системы и состава реакционной среды на активность катализатора и молекулярно-массовые характеристики получаемого полигексена. Во втором – обсуждены кинетические данные, полученные при исследовании влияния условий полимеризации гексена-1 на скорость полимеризации и молекулярную массу получаемого полимера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Влияние состава каталитической системы и состава реакционной среды на активность катализатора и молекулярно-массовые характеристики полигексена при полимеризации на нанесенном ТМК

В качестве катализатора использовали высокоактивный нанесенный титан-магниевый катализатор (ТМК), применяемый обычно для стереоспецифической полимеризации пропилена [10]. Состав ТМК, содержащего TiCl_4 на высокодисперсном дихлориде магния (носитель) и дибутилфталат (ДБФ, стереорегулирующее электронодонорное соединение), обычно обозначают как $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ДБФ}$ (содержание Ti 2.5 мас. % и ДБФ – 12 мас. %). В полимеризации катализатор используют в сочетании с алюминийорганическим сокатализатором – триэтилалюминием (ТЭА) или триизобутилалюминием (ТИБА). Сокатализатор вводят в полимеризационную среду обычно в сочетании с дополнительным электронодонорным стереорегулирующим соединением (внешний донор **D**), в качестве которого используют алкилалкоксисиланы $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$. Таким образом, общий состав используемой каталитической системы можно представить в следующем виде:



Методические особенности проведения полимеризации гексена-1 на нанесенном титан-магниевом катализаторе, определение активности катализатора и молекулярно-массовых характеристик получаемого полигексена подробно изложены в работах [10–13].

В этом разделе обсуждаются вопросы влияния на активность катализатора, молекулярно-массовые характеристики и изотактичность полигексена состава сокатализатора (ТЭА или ТИБА), а

также присутствия при полимеризации внешнего донора (**D**) и водорода, который обычно используется при полимеризации олефинов в качестве агента переноса цепи для снижения молекулярной массы получаемых полимеров.

1.1. Полимеризация гексена-1 с различными сокатализаторами (ТЭА и ТИБА). Алюминийорганические сокатализаторы, в частности триалкилы алюминия, являются важнейшим компонентом каталитических систем Циглера–Натта, в том числе и титан-магниевых катализаторов. С их участием образуются активные центры ТМК – поверхностные алкилированные соединения трехвалентного титана. Кроме того, триалкилы алюминия (в частности, AlEt_3) являются достаточно эффективными переносчиками полимерной цепи. В случае полимеризации этилена на ТМК в отсутствие водорода при низком давлении этилена перенос цепи с AlEt_3 является преобладающей реакцией переноса цепи, определяющей в этих условиях молекулярную массу полиэтилена [14]. Помимо этого, как показано в работах [14, 15], взаимодействие AlEt_3 с активными центрами ТМК в процессе полимеризации этилена способствует обратимому превращению активных центров во временно неактивное состояние. Эти процессы могут приводить к изменению молекулярной массы и молекулярно-массового распределения (ММР) получаемого полимера [14] и изменению числа активных центров при варьировании температуры полимеризации [15]. Триалкилы алюминия участвуют также в побочных реакциях, протекающих в условиях полимеризации на ТМК и приводящих к изменению состава поверхностных соединений, числа активных центров и активности катализаторов.

В табл. 1 представлены данные по влиянию природы сокатализатора на активность и молекулярно-массовые характеристики полигексена, получаемого при полимеризации на ТМК при 70°C. Видно, что активность ТМК с сокатализатором ТИБА существенно выше активности при полимеризации с сокатализатором ТЭА. Еще более существенные различия наблюдаются при сравнении молекулярной массы и ММР полигексена, получаемого в присутствии этих сокатализаторов. Так, с сокатализатором ТИБА образуется полимер с очень высокой молекулярной массой и узким ММР ($M_w = 2100$ кг/моль, $M_w/M_n = 3.1$). Использование ТЭА в качестве сокатализатора приводит к резкому снижению молекулярной массы полигексена ($M_w = 290$ кг/моль) и существенному уширению ММР ($M_w/M_n = 17$) (рис. 1). Эти данные свидетельствуют о том, что ТЭА является эффективным переносчиком полимерной цепи в отличие от ТИБА. Однако присутствие ТЭА сопровождается повышением неоднородности активных центров, что проявляется в образовании полимера с более широким ММР. Для оценки неоднородности активных центров по-

Таблица 1. Влияние состава сокатализатора на активность катализатора, молекулярную массу и ММР полигексена, полученного на каталитической системе ТМК— $\text{AlR}_3 \cdot m\text{D}$ [10]

№ опыта	AlR_3	Активность		Конверсия, %	M_n , кг/моль	M_w , кг/моль	M_w/M_n
		$\text{кг}_{\text{ПГ}} \text{ г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$	$\text{кг}_{\text{ПГ}} \text{ г}_{\text{Ti}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$				
1	ТИБА	0.65	25	31	670	2100	3.1
2	ТЭА	0.3	11.5	16	17	290	17

Условия полимеризации: 70°C , $[\text{ТЭА}] = 5$ ммоль/л, $[\text{ТИБА}] = 6$ ммоль/л, $[\text{C}_6\text{H}_{12}] = 1$ моль/л, молярное отношение $\text{AlR}_3/\text{D} = 10$ (D — пропилтриметоксисилан), время опыта 1 ч.

лезная информация может быть получена путем разложения кривых ММР на отдельные компоненты Флори, которые соответствуют образованию полимера с полидисперсностью $M_w/M_n = 2$ на одном типе активных центров. Результаты такого разложения представлены в табл. 2. В случае сокатализатора ТИБА эти данные указывают на присутствие трех типов активных центров на поверхности ТМК. Использование сокатализатора ТЭА приводит к резкому снижению молекулярной массы полигексена (в 3–4.5 раза), образующегося на этих центрах, и появлению двух дополнительных компонент Флори с очень низкой молекулярной массой (6 и 28 кг/моль), что можно рассматривать как формирование еще двух дополнительных групп активных центров. Мы полагаем, что активные центры, образующиеся в ТМК, в присутствии ТЭА проявляют дополнительную неоднородность в реакции переноса цепи за счет временной остановки реакции роста на некоторой части активных центров при обратной адсорбции ТЭА на них. Этот процесс приводит к образованию низкомолекулярного полимера на этих центрах, что проявляется в уширении ММР за счет образования дополнительных низкомолекулярных компонент Флори. Этот вывод соответствует результатам, полученным нами ранее при полимеризации этилена на нанесенном ТМК в условиях, когда перенос цепи в присутствии ТЭА является преобладающей реакцией переноса полимерной цепи [14].

1.2. Влияние водорода на активность и молекулярно-массовые характеристики полигексена. Наиболее эффективным и обычно используемым при каталитической полимеризации олефинов агентом переноса цепи для регулирования молекулярной массы полиолефинов является водород. Введение водорода при полимеризации этилена на ТМК приводит к снижению скорости полимеризации, тогда как при полимеризации пропилена на ТМК наблюдается увеличение скорости полимеризации.

В табл. 3 представлены данные о влиянии водорода на активность катализатора, молекулярную массу и ММР полигексена, получаемого на ТМК с сокатализаторами ТЭА и ТИБА. Видно, что введение водорода в реакционную среду в обоих случаях приводит к резкому увеличению активности (в 5–8 раз) и заметному снижению

молекулярной массы полигексена. Полидисперсность полигексена (M_w/M_n) практически не меняется в случае сокатализатора ТИБА и заметно сужается в присутствии сокатализатора ТЭА. Сужение ММР происходит за счет преимущественного снижения молекулярной массы высокомолекулярных компонент и в меньшей степени затрагивает низкомолекулярные компоненты (рис. 2), что свидетельствует о более высокой реакционной способности активных центров, производящих высокомолекулярный полигексен в реакции переноса цепи с водородом.

В работах [16, 17] предполагается, что повышение активности при полимеризации пропилена на ТМК в присутствии водорода связано с реактивацией временно неактивных “спящих” центров при их взаимодействии с водородом. Такие временно неактивные “спящие” центры образуются после вторичного 2,1-присоединения пропилена к растущей полимерной цепи. При взаимодействии с водородом на “спящих” центрах получают гидридные соединения титана, которые при последующем взаимодействии с мономером формируют активные центры, содержащие связь $\text{Ti}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Более сильное увеличение активности ТМК в присутствии водорода (в 5–8 раз) при полимеризации

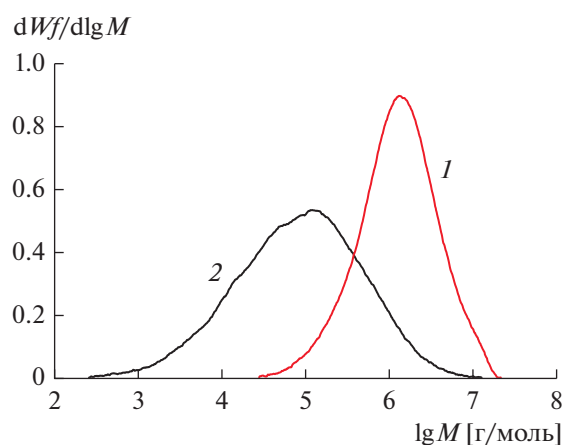


Рис. 1. Кривые ММР полигексена, полученного на ТМК с сокатализаторами ТИБА (1) и ТЭА (2) [10]. Условия полимеризации см. в табл. 1.

Таблица 2. Разложение кривых ММР полигексена на отдельные компоненты Флори (табл. 1, оп. 1 и 2) [10]

Компонент Флори	Сокатализатор			
	ТИБА		ТЭА	
	%	$M_w \times 10^{-3}$	%	$M_w \times 10^{-3}$
I	25.4	4700	10	1650
II	60.1	1400	26.4	410
III	14.2	490	34.8	115
IV	—	—	24.7	28
V	—	—	10.4	6
Общий полимер*	$M_w \times 10^{-3}$ 2100		300	
	M_w/M_n 3.1		16	

* Данные для суммы компонент Флори.

Таблица 3. Влияние водорода на активность катализатора, молекулярную массу и ММР полигексена, полученного на каталитической системе ТМК—AlR₃/D [10]

№ опыта	AlR ₃	H ₂ , бар	Выход, кг ПГ/г кат	Активность, кг ПГ г _{Ti} ⁻¹ мин ⁻¹	Конверсия, %	M _n , кг/моль	M _w , кг/моль	M _w /M _n
1	ТЭА	—	0.18	0.69	5	22	490	22
2		0.1	1.5	5.8	41	17	230	13.5
3	ТИБА	—	0.25	0.83	9	820	3500	4.3
4		0.1	1.25	4.2	44	430	1900	4.4

Условия полимеризации: 70°C, [C₆H₁₂] = 2 моль/л, время полимеризации 10 мин.

зации гексена-1 по сравнению с полимеризацией пропилена (в 2–3 раза) свидетельствует о более высокой вероятности 2,1-присоединения гексена-1 к растущей полимерной цепи и, соответственно, более высокой доле “спящих” центров в

отсутствие водорода при полимеризации гексена-1 по сравнению с полимеризацией пропилена.

1.3. Влияние внешнего электронодонорного соединения (D) на активность катализатора, молекулярно-массовые характеристики и изотактичность получаемого полигексена. Внешний донор (алкилалкоксисилан) входит в состав каталитической системы ТМК—AlR₃ · mD и вводится вместе с сокатализатором непосредственно в реактор полимеризации. Внешний донор обеспечивает высокую стереоспецифичность катализатора TiCl₄/MgCl₂ · nДБФ и требуемую высокую изотактичность получаемого полимера. Представления о выборе состава внешнего донора и механизме его функционирования при полимеризации пропилена были сформулированы на основании результатов, полученных при исследовании стереоспецифической полимеризации пропилена на ТМК [18].

Влияние внешнего донора при полимеризации гексена-1 на активность ТМК, молекулярно-массовые характеристики и изотактичность полигексена исследовано в работе [12] (табл. 4). С учетом упомянутого выше сильного влияния состава сокатализатора и водорода на активность и молекулярную массу полигексена опыты по изучению влияния D проводили с сокатализаторами

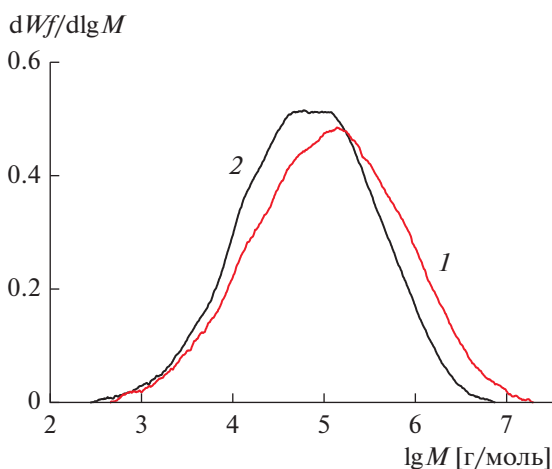
**Рис. 2.** Кривые ММР полигексена, полученного с сокатализатором ТЭА: 1 — полимеризация в отсутствие водорода, 2 — полимеризация в его присутствии [10].

Таблица 4. Влияние внешнего донора (D) при полимеризации в отсутствие и в присутствии H_2 на активность катализатора, молекулярную массу, ММР и изотактичность полигексена [12]

№ опыта	AlR_3	$[H_2]$	D	Конверсия, %	Время, мин	R_p^* ,	M_w , кг/моль	M_w/M_n	Π^{**} , % (mmmm)
						$\Gamma_{ПГ} \Gamma_{кат}^{-1} \text{ мин}^{-1} \text{ моль}^{-1}_{C_6}$			
1	ТЭА	—	—	47	60	17.3	100	12	70
2		—	+	12	30	3.3	350	17.5	80
3		+	—	53	10	133	72	21	90
4		+	+	68	10	200	170	14	95
5	ТИБА	—	—	68	30	59	750	6.5	56
6		—	+	20	60	7.4	1900	3.7	—
7		+	—	94	10	300	135	4.7	74
8		+	+	54	10	120	560	6.1	96.5

Условия полимеризации: 70°C , $[C_6H_{12}] = 2$ моль/л, $AlR_3/D = 10$ (мольн.), D — пропилтримексисилан.

* R_p — Средняя скорость полимеризации, рассчитанная с учетом конверсии мономера.

** Изотактичность полигексена — содержание [mmmm] пентад (по данным ЯМР ^{13}C).

ТЭА (табл. 4, оп. 1–4) и ТИБА (табл. 4, оп. 5–8), а также в отсутствие и в присутствии водорода при полимеризации. В случае полимеризации с сокатализатором ТЭА в отсутствие водорода (табл. 4, оп. 1 и 2) введение D в полимеризацию приводит к резкому снижению скорости полимеризации и заметному увеличению молекулярной массы и изотактичности полимера. В присутствии водорода (табл. 4, оп. 3 и 4) введение D в полимеризацию сопровождается ростом активности и дальнейшим увеличением изотактичности полигексена. Интересно отметить, что полигексен с максимальной изотактичностью (95%) был получен при полимеризации в присутствии водорода и внешнего донора (табл. 4, оп. 4); в отсутствие водорода изотактичность существенно снижается (табл. 4, оп. 2).

При полимеризации с сокатализатором ТИБА в отсутствие водорода введение внешнего донора приводит к резкому снижению скорости полимеризации, росту молекулярной массы и сужению молекулярно-массового распределения полигексена (табл. 4, оп. 5 и 6). Видно, что сужение ММР полимера, полученного в оп. 6, происходит за счет уменьшения доли низкомолекулярной части получаемого полимера. Вероятно, замедление скорости полимеризации в оп. 6 по сравнению с оп. 5 происходит за счет преимущественной дезактивации активных центров, производящих низкомолекулярный полигексен, с одновременным снижением скорости реакции переноса цепи на сохранившихся активных центрах.

Внешний донор используется при полимеризации пропилена на ТМК, в первую очередь, для достижения требуемой высокой изотактичности полимера. В случае полимеризации гексена-1 было показано, что существенный вклад в достижение высокой изотактичности полимера вносит водород, присутствующий в реакционной среде в качестве агента переноса цепи [12] (табл. 4, оп. 4 и 8). Видно, что максимальная изотактичность полигексена (95 и 96.5%) получена в оп. 4 и 8 с сокатализатора-

ми ТЭА и ТИБА соответственно, проведенных в присутствии водорода и внешнего донора.

1.4. Влияние температуры полимеризации на молекулярно-массовые характеристики и изотактичность полигексена. В случае каталитической полимеризации олефинов понижение температуры реакции всегда приводит к увеличению молекулярной массы полимера. Очевидно, что это связано с более высокой величиной энергий активаций реакций ограничения полимерной цепи по сравнению с энергией активации реакции роста. В соответствии с этим общим положением, как показано в работе [12] при полимеризации гексена-1 на ТМК, снижение температуры полимеризации с 70 до 30°C приводит к заметному увеличению молекулярной массы полигексена. В то же время характер изменения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения существенно зависит от состава каталитической системы и присутствия водорода при полимеризации. (Влияние температуры реакции на скорость полимеризации с оценкой эффективной энергии активации будет обсуждено в разделе 2.)

В табл. 5 и 6 приведены данные по влиянию температуры полимеризации на молекулярную массу и ММР получаемого полимера при полимеризации с сокатализаторами ТИБА (табл. 5) и ТЭА (табл. 6) в отсутствие и в присутствии внешнего донора и водорода. Видно, что природа сокатализатора оказывает определяющее влияние на полидисперсность полимера и характер изменения ММР при снижении температуры полимеризации с 70 до 30°C . В случае полимеризации с сокатализатором ТИБА (табл. 5) при снижении температуры полимеризации наблюдается только слабая тенденция к уширению ММР (увеличению M_w/M_n). При этом величины M_w и M_n возрастают при снижении температуры полимеризации с 70 до 30°C в 2.9–3.8 раза для различных вариантов полимеризации — в отсутствие или в присутствии водорода и внешнего донора (серии А, Б и В).

Таблица 5. Влияние температуры полимеризации на молекулярную массу и ММР полигексена (сокатализатор ТИБА) [12]

Серия	№ опыта	$T, ^\circ\text{C}$	H_2	D	Время, мин	Выход, кг _{ПГ} /г _{кат}	M_n , кг/моль	M_w , кг/моль	M_w/M_n
А	1	70	—	—	30	1.2	115	750	6.5
	2	30	—	—	30	1.3	290	2200	7.6
Б	3	70	+	+	10	0.9	92	560	6.1
	4	30	+	+	10	1.3	270	2100	7.8
В	5	70	+	—	10	1.5	29	135	4.7
	6	30	+	—	10	0.9	68	440	6.5

Условия полимеризации: [ТИБА] = 6 ммоль/л, [катализатор] = 0.04 г/л, $[\text{C}_6\text{H}_{12}] = 2$ моль/л, давление H_2 0.1 бар (оп. 3 и 4) и 0.5 бар (оп. 5 и 6), мольное отношение ТИБА/D = 10 (оп. 3 и 4), D — пропилтриметоксисилан.

Замена сокатализатора ТИБА на ТЭА приводит к резкому изменению полидисперсности полигексена (M_w/M_n) при изменении температуры полимеризации (табл. 6, рис. 3). При этом характер изменения ММР зависит от состава каталитической системы (присутствия внешнего донора) и присутствия водорода при полимеризации. В отсутствие водорода и внешнего донора (табл. 6, серия А, оп. 1 и 2), в присутствии водорода и внешнего донора (табл. 6, серия Б, оп. 3 и 4), в отсутствие водорода и в присутствии внешнего донора (табл. 6, серия В, оп. 5 и 6) снижение температуры полимеризации с 70 до 30°C приводит к резкому уширению ММР за счет появления значительной доли высокомолекулярного полигексена при сохранении заметной доли низкомолекулярного полигексена (рис. 3а–3в). Эти данные свидетельствуют о существенной неоднородности активных центров каталитической системы в условиях опытов серий А–В (табл. 6, рис. 3). Неоднородность активных центров проявляется в том, что температура полимеризации слабо влияет на молекулярную массу полигексена, образующегося на части активных центров, производящих низкомолекулярный полигексен, и более резко влияет на молекулярную массу полигексена, образующегося на активных центрах, производящих высокомолекулярный полигексен.

Исключением является случай полимеризации с сокатализатором ТЭА в присутствии водорода и в отсутствие внешнего донора (табл. 6, серия Г, оп. 7 и 8). Понижение температуры полимеризации с 70 до 30°C вызывает резкое сужение ММР (уменьшение M_w/M_n с 21.2 до 7.5), что происходит за счет резкого сокращения доли низкомолекулярного полимера при сравнительно небольшом увеличении молекулярной массы высокомолекулярного полимера (M_w).

Таким образом, представленные в этом разделе данные показывают, что характер влияния температуры полимеризации на молекулярно-массовые характеристики получаемого полигексена зависит от состава сокатализатора, а также в значительной мере определяется составом каталитической системы (присутствием внешнего до-

нора) и в еще большей степени присутствием водорода в реакционной среде.

1.5. Возможности регулирования активности ТМК в процессе полимеризации гексена-1, молекулярно-массовых характеристик и изотактичности полигексена. Представленные в разделах 1.1–1.3 результаты показывают, что активность ТМК зависит, главным образом, от состава сокатализатора и присутствия водорода в реакционной среде. Варьирование этих параметров позволяет регулировать активность катализаторов в широких пределах, которые приемлемы для практического применения. В этом случае выбор состава каталитической системы и условий полимеризации определяется, в первую очередь, задачей получения полимера с требуемыми молекулярно-массовыми характеристиками и изотактичностью. Как было показано выше в разделах 1.1–1.4, эти параметры, в свою очередь, также широко регулируются варьированием состава сокатализатора (ТЭА или ТИБА), присутствием водорода и внешнего донора при полимеризации, а также изменением температуры полимеризации.

В табл. 7 и на рис. 4 в качестве примера показана возможность получения полигексена с низкой и сверхвысокой молекулярной массой, узким и широким ММР при сохранении высокой активности катализатора. В частности, приведены примеры получения полигексена с молекулярной массой (M_w) от 72 до 10 000 кг/моль и значениями полидисперсности (M_w/M_n) от 3.6 до 21.

Данные о возможности получения полигексена с различной изотактичностью (от 56 до 96.5%) представлены в табл. 4. Для большей наглядности влияние состава сокатализатора, присутствия внешнего донора и водорода в случае полимеризации гексена-1 при различных температурах показано на рис. 5 [12]. Можно отметить, что полигексен с высокой изотактичностью (95–97%) может быть получен при различных температурах полимеризации (70 и 30°C), причем важным условием является присутствие при полимеризации не только внешнего донора, но и водорода.

Таблица 6. Влияние температуры и времени полимеризации на молекулярную массу и ММР полигексена (сокатализатор ТЭА) [12]

Серия	№ опыта	$T, ^\circ\text{C}$	H_2	D	Время, мин	Выход, $\text{кг}_{\text{ПГ}}/\text{г}_{\text{кат}}$	$M_n, \text{кг/моль}$	$M_w, \text{кг/моль}$	M_w/M_n
А	1	70	—	—	60	0.8	8.2	100	12
	2	30	—	—	60	0.9	36	1200	33
Б	3	70	+	+	10	1.2	12	170	14
	4	30	+	+	10	1.7	22	730	33
В	5	70	—	+	60	0.2	20	350	17.5
	6	30	—	+	60	0.5	67	1900	28
Г	7	70	+	—	10	1.0	3.4	72	21
	8	30	+	—	10	1.1	28	210	7.5

Условия полимеризации: $[\text{ТЭА}] = 6 \text{ ммоль/л}$, $[\text{катализатор}] = 0.04 \text{ г/л}$, $[\text{C}_6\text{H}_{12}] = 2 \text{ моль/л}$, давление водорода 0.2 бар (оп. 3 и 4) и 0.5 бар (оп. 5 и 6), мольное отношение $\text{ТЭА/D} = 10$ (оп. 3–5), D – пропилтриметоксисилан.

Таблица 7. Влияние состава каталитической системы и условий полимеризации на активность катализатора, молекулярную массу и ММР полигексена

№ опыта	AlR_3	$T, ^\circ\text{C}$	$[\text{C}_6\text{H}_{12}]$, моль/л	D	$[\text{H}_2]$, бар	Время, мин	Выход, $\text{кг}_{\text{ПГ}}/\text{г}_{\text{кат}}$	Активность, $\text{кг}_{\text{ПГ}} \text{ г}_{\text{Ti}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$	M_n , кг/моль	M_w , кг/моль	M_w/M_n
1	ТЭА	70	2	+	0.5	10	2.4	576	10	86	8.6
2	ТЭА	70	1	—	0.2	10	1.0	240	3.4	72	21
3	ТИБА	70	1	—	1.0	10	1.2	288	20	97	4.9
4	ТИБА	70	2	+	0.2	60	4.7	188	140	500	3.6
5	ТИБА	60	2	+	0.1	60	3.1	124	290	1400	4.8
6	ТИБА	20	2	+	—	60	2.1	84	—	~10000	—

2. Кинетика полимеризации гексена-1 на каталитической системе $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ДБФ}-\text{AlR}_3/\text{D}$

В этом разделе обсуждается влияние температуры реакции на скорость полимеризации с оценкой эффективной энергии активации реакции полимеризации [11], а также кинетика реакций ограничения роста полимерной цепи, определяющих молекулярную массу получаемого полимера [13].

2.1. Влияние температуры реакции на скорость полимеризации. Температура является одним из основных параметров, определяющих активность катализатора и молекулярно-массовые характеристики получаемого полимера. Некоторые данные о существенном влиянии температуры полимеризации на молекулярную массу и ММР получаемого на ТМК полигексена были представлены выше в разделе 1.3. Здесь будут рассмотрены результаты, полученные в работе [11], по влиянию температуры реакции на скорость полимеризации (активность катализатора) и рассчитанные по этим данным значения эффективных энергий активации полимеризации. Следует отметить, что при определении средней скорости полимеризации, используемой для расчета эффективной

энергии активации, необходимо учитывать характер изменения скорости полимеризации со временем реакции (т.е. форму кинетических кривых). В качестве примера на рис. 6 приведены кинетические кривые полимеризации гексена-1 при 70°C на каталитической системе $\text{ТМК}-\text{AlEt}_3/\text{D}$, полученные при полимеризации в отсутствие и присутствии водорода. Полимеризация в отсутствие водорода (рис. 6, кривая 1) протекает с невысокой активностью и медленным снижением скорости полимеризации с увеличением времени от 10 до 60 мин. Скорость полимеризации в присутствии водорода имеет очень высокое значение в начальный период (10 мин) с последующим заметным снижением (в 2.5 раза) при увеличении времени полимеризации от 10 до 60 мин. Следует отметить, что эти кинетические кривые построены по результатам отдельных опытов, проведенных при времени полимеризации 10, 30 и 60 мин. Средняя скорость полимеризации в каждой точке рассчитана по выходу полимера с учетом конверсии мономера и изменении концентрации мономера в каждом отдельном опыте. Зная характер кинетических кривых (рис. 6), в дальнейшем короткое время полимеризации (10 мин) использовали для определения средней скорости полиме-

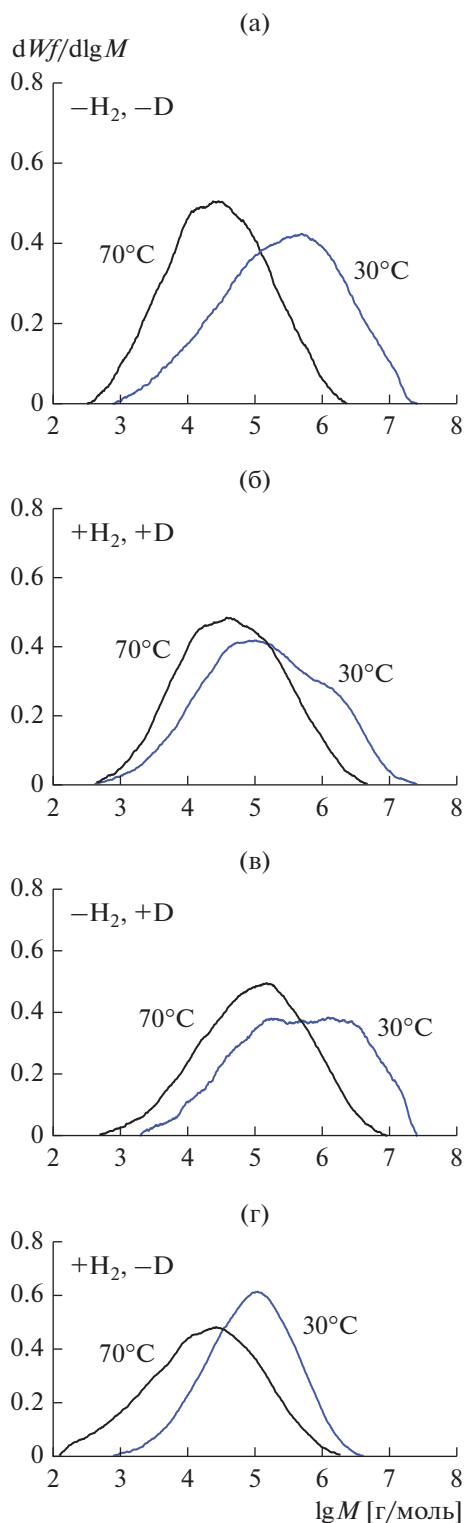


Рис. 3. MMP полигексена, полученного при температурах 30 и 70°C в отсутствие и в присутствии водорода и внешнего донора (сокатализатор ТЭА [12]): $-H_2, -D$ (а), $+H_2, +D$ (б), $-H_2, +D$ (в), $+H_2, -D$ (г). Части рисунка (а)–(г) соответствуют сериям опытов (А–Г) в табл. 6.

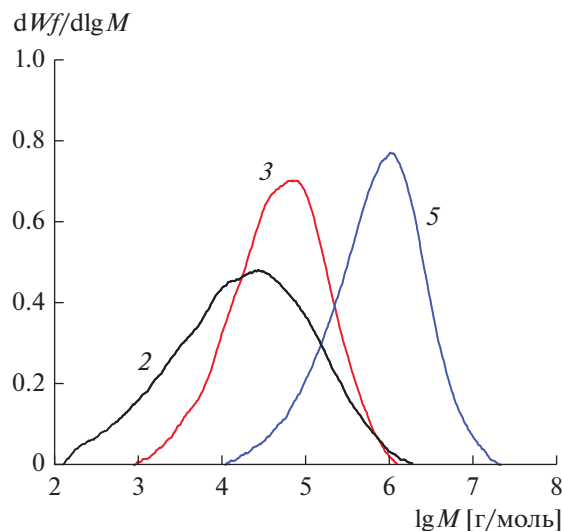


Рис. 4. Кривые MMP образцов полигексена, полученных при различных составах каталитической системы и различных условиях полимеризации. Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 7.

ризации для опытов в присутствии водорода при различных температурах. Более длительное время полимеризации (30 мин) использовали в опытах, проведенных в отсутствие водорода при различных температурах. При определении температурной зависимости скорости полимеризации на каталитической системе $TMK-AlEt_3/D$ необходимо было также учитывать влияние состава сокатализатора и присутствия внешнего донора и водорода на активность катализатора (см. раздел 1). Поэтому эксперименты по определению скорости полимеризации при различных температурах были проведены в различных условиях в отношении состава сокатализатора и присутствия внешнего донора и водорода и приведены в табл. 8 в виде опытов четырех серий 1–4 для сокатализаторов ТЭА и ТИБА.

Из представленных данных видно, что в большинстве случаев наблюдается необычное влияние температуры реакции на скорость полимеризации, когда при повышении температуры реакции от 30 до 70°C заметно снижается скорость полимеризации (табл. 8, серия 1, оп. 1–3 и 10–12; серия 2, оп. 4–6 и серия 3, оп. 7–9). Следует отметить, что этот эффект проявляется для каталитических систем, отличающихся природой сокатализатора, а также присутствием внешнего донора и водорода. Только в одном случае при полимеризации с сокатализатором ТИБА и в присутствии водорода и внешнего донора (табл. 8, серия 2, оп. 13–15) скорость полимеризации заметно возрастает при повышении температуры реакции от 30 до 70°C, как это обычно происходит при полимеризации этилена и пропилена на титан-магние-вых катализаторах различного состава при этих температурах.

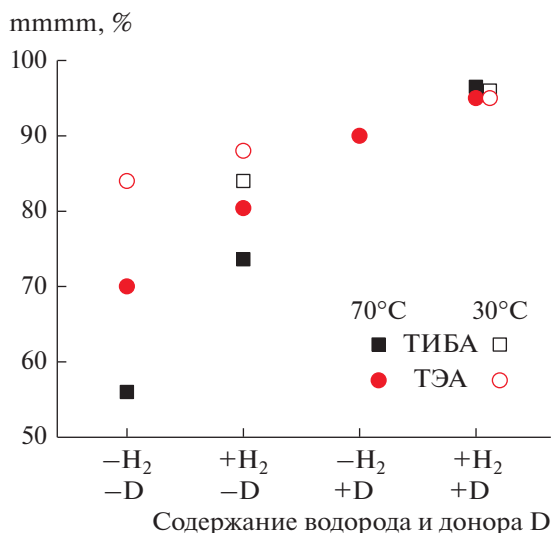


Рис. 5. Влияние состава сокатализаторов ТИБА (■, □) и ТЭА (●, ○), присутствия водорода, внешнего донора (D) и температуры полимеризации 70°C (■, ●) и 30°C (□, ○) на изотактичность полигексена (содержание mmmm пентад) [12].

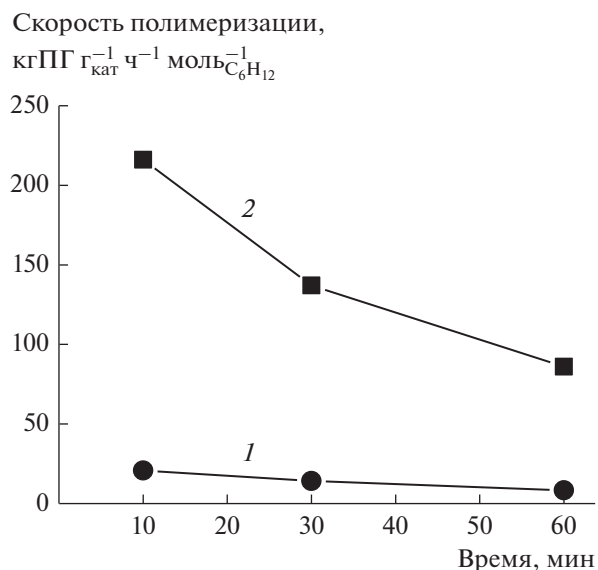


Рис. 6. Кинетические кривые полимеризации гексена-1 на каталитической системе ТМК–ТЭА/D [10] при полимеризации в отсутствие водорода (1) и его присутствии (2) при температуре 70°C.

По средним скоростям полимеризации гексена-1 (R_p) при различных температурах реакции, представленным в координатах уравнения Аррениуса, были рассчитаны эффективные энергии активации полимеризации ($E_{эфф}$) [11], приведенные в табл. 8. Для всех случаев с аномальной зависи-

мостью скорости полимеризации от температуры реакции (снижением величины R_p с повышением температуры реакции) получены отрицательные значения величин $E_{эфф}$ (от –2.2 до –22.8 кДж/моль), и только для случая полимеризации с сокатализатором ТИБА в присутствии водорода и внеш-

Таблица 8. Влияние температуры полимеризации на среднюю скорость и эффективную энергию активации полимеризации в присутствии сокатализаторов, а также в присутствии и в отсутствие донора (D) и водорода [11]

Серия	Условия полимеризации			Сокатализатор ТЭА			Сокатализатор ТИБА			
	H ₂	D	T, °C	№ опыта	R_p^* , Γ _{ΠΓ} Γ _{кат} ⁻¹ мин ⁻¹ моль ⁻¹ C ₆	$E_{эфф}^{**}$, кДж/моль	№ опыта	R_p^* , Γ _{ΠΓ} Γ _{кат} ⁻¹ мин ⁻¹ моль ⁻¹ C ₆	$E_{эфф}^{**}$, кДж/моль	
1	+	+	30	1	340	-11.3	10	217	-12.5	
	+	+	50	2	320		11	217		
	+	+	70	3	200		12	120		
2	+	-	30	4	167	-4.9	13	120	19.9	
	+	-	50	5	147		14	230		
	+	-	70	6	133		15	300		
3	-	+	30	7	9.6	-22.8	-			
	-	+	50	8	7.6					
	-	+	70	9	3.3					
4	-	-	30	-			16	66	-2.2	
	-	-	50				17	78		
	-	-	70				18	59		

* R_p – Средняя скорость полимеризации, рассчитанная с учетом конверсии мономера.

** $E_{эфф}$ – Эффективная энергия активации полимеризации, рассчитанная по аррениусовской зависимости скорости полимеризации от температуры.

Таблица 9. Влияние температуры реакции и состава реакционной среды (водород и внешний донор) на скорость полимеризации пропилена [11]

Серия	№ опыта	T, °C	H ₂	D	R_p^* ,	$E_{эфф}$, кДж/моль
					$\Gamma_{ПП} \Gamma_{Ti}^{-1} \text{ мин}^{-1} \text{ моль}^{-1}_{C_3}$	
2	1	30	+	—	1.1	45.2
	2	50	+	—	2.7	
	3	70	+	—	8.8	
3	4	30	—	+	1.1	31.7
	5	50	—	+	2.5	
	6	70	—	+	4.7	

Условия полимеризации: сокатализатор ТЭА, $[C_3H_6] = 1.2$ моль/л, время полимеризации 30 мин.

* R_p — Средняя скорость полимеризации, рассчитанная с учетом конверсии мономера.

него донора получено “нормальное” положительное значение $E_{эфф}$, равное 19.9 кДж/моль (табл. 8, оп. 13–15). Как было отмечено выше, при полимеризации этилена и пропилена на ТМК различного состава всегда скорость полимеризации возрастает при повышении температуры реакции от 30 до 80°C. С учетом этого мы провели [11] полимеризацию пропилена на том же образце ТМК, как и при полимеризации гексена-1, с сокатализатором ТЭА и при тех же условиях (в присутствии и в отсутствие водорода и внешнего донора), как и в случаях полимеризации гексена-1 (табл. 8, серия 2, оп. 4–6 и серия 3, оп. 7–9). Полученные по полимеризации пропилена данные представлены в табл. 9 (серии 2 и 3). Видно, что в отличие от полимеризации гексена-1 скорость полимеризации пропилена существенно возрастает при повышении температуры реакции с 30 до 70°C и рассчитанные по этим значениям скоростей по уравнению Аррениуса величины $E_{эфф}$ составляют 45.2 и 31.7 кДж/моль соответственно. Они хорошо согласуются с литературными значениями $E_{эфф}$ для полимеризации пропилена на катализаторах Циглера–Натта и резко отличаются от результатов, полученных для полимеризации гексена-1 на том же образце ТМК с сокатализатором ТЭА при аналогичных условиях полимеризации (табл. 8, серии 2 и 3), в которых величины $E_{эфф}$ составляют –4.9 и –22.8 кДж/моль соответственно.

Данные табл. 8 показывают, что характер изменения скорости полимеризации гексена-1 при варьировании температуры реакции зависит сложным образом от комбинации таких факторов, как состав сокатализатора, а также присутствие или отсутствие внешнего донора и водорода. Очевидно, что эти факторы влияют в разной степени на активность катализатора при разных температурах реакции, что приводит в большинстве случаев к аномальным отрицательным значениям эффективных энергий активации и существенным различиям величин $E_{эфф}$, рассчитанных при варьировании этих факторов, от –22.8 кДж/моль для серии 3 с сокатализатором ТЭА до 19.9 кДж/моль для серии 2 с сокатализатором ТИБА (табл. 8). Полученные результаты, по-видимому, опреде-

ляются сильным влиянием перечисленных факторов на число активных центров. При этом в большинстве случаев (табл. 8) число активных центров, очевидно, существенно уменьшается с повышением температуры полимеризации. Следует отметить, что состав сокатализатора и присутствие водорода являются основными факторами, влияющими на число активных центров при варьировании температуры полимеризации и, соответственно, на величину $E_{эфф}$ при полимеризации гексена-1. Это видно при сравнении величины $E_{эфф}$ при полимеризации с сокатализатором ТЭА в присутствии водорода ($E_{эфф} = -11.3$ кДж/моль, табл. 8, серия 1, оп. 1–3) и в отсутствие водорода ($E_{эфф} = -22.8$ кДж/моль, табл. 8, серия 3, оп. 7–9), а также при сравнении величин $E_{эфф}$ при полимеризации с ТИБА в присутствии водорода ($E_{эфф} = 19.9$ кДж/моль, табл. 8, серия 2, оп. 13–15) и в отсутствие водорода ($E_{эфф} = -2.2$ кДж/моль, табл. 8, серия 4, оп. 16–18).

Явление увеличения активности ТМК при полимеризации пропилена в присутствии водорода хорошо известно. Предполагается, что оно связано с образованием временно неактивных “спящих” центров в результате 2,1-присоединения пропилена к растущей полимерной цепи [16, 17]. Взаимодействие водорода с этими “спящими” центрами приводит к их реактивации в результате образования высокореакционноспособной связи титан–водород и последующего 1,2-внедрения пропилена по этой связи. Очевидно, что при полимеризации гексена-1 на ТМК также возможно образование временно неактивных “спящих” центров и их реактивация в присутствии водорода по такому же механизму, как и при полимеризации пропилена. При этом вероятность образования “спящих” центров увеличивается с повышением температуры полимеризации.

Данные табл. 8 по полимеризации гексена-1 и табл. 9 по полимеризации пропилена показывают, что влияние водорода на скорость полимеризации гексена-1 намного сильнее по сравнению с полимеризацией пропилена. В случае полимеризации гексена-1 при 70°C введение водорода уве-

личивает скорость полимеризации в 60 раз (табл. 8, оп. 3 и 9), тогда как при полимеризации пропилена скорость полимеризации увеличивается только в 1.9 раза (табл. 9, оп. 3 и 6).

В случае полимеризации гексена-1 при 30°C скорость полимеризации при введении водорода повышается в 35 раз (табл. 8, оп. 1 и 7), тогда как при полимеризации пропилена при введении водорода она практически не меняется (табл. 9, оп. 1 и 4). Эти результаты показывают, что доля активных центров в “спящем” состоянии при полимеризации гексена-1 в отсутствие водорода намного выше, чем при полимеризации пропилена. При этом доля “спящих” центров при полимеризации гексена-1 зависит от состава сокатализатора и температуры полимеризации. Как уже было отмечено выше, введение водорода при полимеризации гексена-1 с ТЭА приводит к возрастанию скорости полимеризации в 60 раз при температуре реакции 70°C и в 35 раз при температуре реакции 30°C (табл. 8, оп. 3 и 9, оп. 1 и 7). В случае полимеризации с ТИБА введение водорода повышает скорость полимеризации гексена-1 в 5.1 раза при температуре реакции 70°C и в 1.8 раза при 30°C (табл. 8, оп. 15 и 18, оп. 13 и 16).

Введение внешнего донора также заметно влияет на скорость полимеризации гексена-1 при различных температурах полимеризации, причем характер этого влияния также зависит от состава сокатализатора. В случае полимеризации с ТЭА введение внешнего донора при 70°C повышает скорость полимеризации в 1.5 раза (табл. 8, оп. 3 и 6) и более заметно (в 2 раза) при 30°C (табл. 8, оп. 1 и 4). При полимеризации с ТИБА введение внешнего донора при 70°C приводит к снижению скорости полимеризации в 2.5 раза (табл. 8, оп. 12 и 15), тогда как при 30°C увеличивает скорость полимеризации в 1.8 раза (табл. 8, оп. 10 и 13).

Таким образом, каждый из варьируемых при полимеризации гексена-1 на ТМК параметров (состав сокатализатора, водород и внешний донор) в различных комбинациях и при разных температурах оказывают разноплановое влияние на число активных центров и скорость полимеризации и, в частности, на возможность увеличения числа активных центров при понижении температуры полимеризации с 70 до 30°C. В конечном счете, все эти факторы приводят, во-первых, к появлению в большинстве случаев аномальных (отрицательных) значений эффективной энергии активации полимеризации, и, во-вторых, к существенному отличию расчетных значений $E_{эфф}$ для разных составов каталитической системы и реакционной среды. В табл. 8 расчетные значения $E_{эфф}$ варьируются от –22.8 до 19.9 кДж/моль.

В работе [11] также было отмечено, что дополнительным фактором, который может привести к росту скорости полимеризации при снижении температуры реакции с 70 до 30°C, может быть также более полная фрагментация нанесенного

катализатора высокомолекулярным полигексеном, образующимся при пониженных температурах полимеризации. В этой работе экспериментально было показано, что при полимеризации гексена-1 на ТМК происходит более эффективная фрагментация частицы катализатора по сравнению с полимеризацией пропилена на этом же катализаторе. Аналогичные данные о фрагментации частиц ТМК высокомолекулярным полигексеном, образующимся при 40°C, получены в работе [9].

2.2. Кинетика реакций ограничения роста полимерной цепи при полимеризации гексена-1 на ТМК. Молекулярная масса полимера при каталитической полимеризации определяется соотношением скорости реакции роста полимерной цепи к сумме скоростей реакций ограничения роста полимерной цепи (реакций переноса цепи). После реакции переноса цепи активный центр сохраняет свою реакционную способность и при отсутствии реакций необратимой дезактивации активных центров на одном активном центре может быть получено неограниченное число полимерных макромолекул. Таким образом, помимо скорости полимеризации, которая определяется константой скорости роста полимерной цепи и числом активных центров, молекулярная масса полимера является важным кинетическим параметром процесса полимеризации, с использованием которого в определенных условиях могут быть рассчитаны константы скоростей отдельных реакций, протекающих в процессе полимеризации, а именно константы скорости роста и константы скоростей переноса полимерной цепи.

Теперь обсудим результаты, полученные в работе [13] при исследовании реакций переноса полимерной цепи при полимеризации гексена-1 на высокоактивной каталитической системе, включающей нанесенный ТМК состава $TiCl_4/MgCl_2 \cdot nDBF$ (ДФ – дибутилфталат) в сочетании с сокатализатором ТЭА или ТИБА, и дополнительный стереорегулирующий компонент D (D – пропилтриметоксисилан). В предыдущих разделах 1 и 2.1 были рассмотрены сведения о полимеризации гексена-1 на этой каталитической системе и возможностях регулирования активности (скорости полимеризации) и регулирования молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и изотактичности полигексена при варьировании состава каталитической системы. Эти данные позволяют сформулировать ряд следующих исходных положений, необходимых для исследования реакций переноса полимерной цепи при полимеризации гексена-1 с определением констант скоростей отдельных реакций переноса цепи.

1. В случае полимеризации гексена-1 на ТМК состав сокатализатора (ТЭА или ТИБА) оказывает существенное влияние на ММР полимера в отличие от полимеризации этилена и пропилена на этих катализаторах. В частности, с сокатализатором ТЭА образуется полигексен с

широким ММР, причем полидисперсность полимера (M_w/M_n) заметно меняется при варьировании состава каталитической системы и реакционной среды.

2. ТЭА, в отличие от ТИБА, является эффективным переносчиком полимерной цепи и при полимеризации в присутствии ТЭА образуется полимер с пониженной молекулярной массой.

3. Водород служит эффективным переносчиком полимерной цепи, и при его введении резко снижается молекулярная масса полимера при полимеризации гексена-1 на ТМК.

4. Имеющиеся данные позволяют предположить, что при полимеризации гексена-1 на ТМК при температуре 70°C могут протекать реакции переноса цепи с ТЭА, мономером и водородом.

Для кинетического анализа реакций переноса цепи и расчета соотношения констант скоростей реакций переноса цепи к константе скорости роста полимерной цепи используются известные уравнения, определяющие степень полимеризации P_n (отношение среднечисленной молекулярной массы M_n к молекулярной массе мономера) как отношение скорости реакции роста цепи (R_p) к сумме скоростей реакций переноса цепи ($R_{пер}$)

$$P_n = R_p / \sum R_{пер}^i \quad (1) \quad \text{или} \quad 1/P_n = \sum R_{пер}^i / R_p. \quad (2)$$

В случае полимеризации гексена-1 без водорода выражения (1) и (2) можно представить в виде уравнений (3) и (4).

$$P_n = \frac{K_p C_p C_m}{K_{пер}^{Al} C_p C_{Al} + K_{пер}^m C_p C_m}, \quad (3)$$

$$\frac{1}{P_n} = \frac{K_{пер}^{Al} C_{Al}}{K_p C_m} + \frac{K_{пер}^m}{K_p}, \quad (4)$$

где K_p — константа скорости роста (в л моль⁻¹ с⁻¹), $K_{пер}^{Al}$ — константа скорости переноса цепи с триалкилалюминием ТЭА или ТИБА (в л моль⁻¹ с⁻¹), $K_{пер}^m$ — константа скорости переноса цепи с мономером гексеном-1 (в л моль⁻¹ с⁻¹), C_p — концентрация активных центров катализатора (в моль/моль_{Тi}), C_m — концентрация мономера (в моль/л), C_{Al} — концентрация триалкилалюминия ТЭА или ТИБА (в моль/л).

В случае полимеризации гексена-1 в присутствии водорода, когда появляется дополнительная реакция переноса цепи с водородом, степень полимеризации будет определяться выражением (5):

$$\frac{1}{P_n} - \frac{1}{P_n^0} = \frac{K_{пер}^H C_H}{K_p C_m}, \quad (5)$$

где $K_{пер}^H$ — константа скорости переноса цепи с водородом (в л моль⁻¹ с⁻¹), C_H — концентрация во-

дорода (в моль/л), P_n^0 — степень полимеризации полигексена, получаемого при полимеризации в отсутствие водорода.

Рассмотрим экспериментальные данные, полученные в работе [13] по установлению условий полимеризации, при которых протекают эти реакции, и по определению констант скоростей переноса цепи для этих реакций.

2.2.1. Полимеризация гексена-1 на ТМК с сокатализатором ТИБА в отсутствие водорода. В табл. 10 суммированы данные по влиянию концентрации гексена-1 на молекулярную массу и полидисперсность (M_w/M_n) полигексена, полученного на ТМК с сокатализатором ТИБА без водорода. Видно, что молекулярная масса полигексена заметно увеличивается с ростом концентрации мономера от 0.25 до 0.5 моль/л, но при дальнейшем повышении концентрации мономера до 2 моль/л меняется незначительно. Полидисперсность же полимера (M_w/M_n) понижается с ростом концентрации мономера. Анализ кривых ММР полимеров, полученных при различных концентрациях мономера, показывает, что сужение ММР этих полимеров происходит преимущественно за счет уменьшения доли низкомолекулярной фракции полимеров [13].

Приведенные результаты влияния концентрации мономера на молекулярную массу получаемых полимеров свидетельствуют о протекании двух реакций переноса цепи в этих условиях.

1). Реакция переноса цепи с триалкилалюминием, заметная при концентрации мономера менее 0.5 моль/л. В этой области наблюдается увеличение молекулярной массы полимера с ростом концентрации мономера (табл. 10, оп. 1 и 2).

2). Реакция переноса цепи с мономером, преобладающая при концентрации мономера ≥ 1 моль/л. В этой области молекулярная масса полигексена практически не изменяется при увеличении концентрации мономера (табл. 10, оп. 3 и 4). Таким образом, для широкой области концентраций мономера (0.25–2 моль/л) степень полимеризации будет определяться уравнением (4), учитывающим протекание двух реакций переноса цепи в этих условиях. В то же время представленные в табл. 10 данные свидетельствуют об изменении вклада каждой из этих реакций переноса в молекулярную массу полимера при изменении концентрации мономера. Это приводит к сложному (нелинейному) виду зависимости степени полимеризации от концентрации мономера, построенному (рис. 7) по данным табл. 10 в соответствии с уравнением (4). Такой характер этой зависимости делает невозможным расчет соотношений констант переноса цепи к константе скорости роста ($K_{пер}^{Al}/K_p$ и $K_{пер}^m/K_p$) по уравнению (4). В этом случае соотношение этих констант можно приблизительно оценить по данным о молекулярной массе (степени полимеризации) полимеров, по-

Таблица 10. Влияние концентрации мономера на молекулярную массу и ММР полигексена [13]

№ опыта	[C ₆ H ₁₂], моль/л	Выход, кг _{ПГ} /г _{ТГ}	Конверсия, %	[M]*, моль/л	M _n , кг/моль	M _w , кг/моль	M _w /M _n
1	0.25	11	46	0.23	255	1700	6.7
2	0.5	16.5	45	0.37	420	2400	5.7
3	1	24.7	36	0.82	500	2200	4.4
4	2	43.6	29	1.9	530	2300	4.3

Условия полимеризации: 70°C, [ТИБА] = 6 ммоль/л, время полимеризации 60 мин, полимеризация в отсутствие водорода.

* Средняя концентрация мономера с учетом конверсии мономера.

лученных в условиях полимеризации, когда преобладает одна из этих реакций переноса цепи. В работе [13] соотношения констант $K_{\text{пер}}^{\text{Al}}/K_p$ и K^{m}/K_p рассчитаны по уравнениям (6) и (7) по данным табл. 10 для оп. 1 ($C_m = 0.25$ моль/л, преобладает реакция переноса цепи с ТИБА) и для оп. 4 ($C_m = 2$ моль/л, преобладает реакция переноса цепи с мономером).

$$P_n = \frac{K_p C_m C_p}{K_{\text{пер}}^{\text{Al}} C_p C_{\text{Al}}} = \frac{K_p C_m}{K_{\text{пер}}^{\text{Al}} C_{\text{Al}}}, \quad (6)$$

$$P_n = \frac{K_p C_m C_p}{K_{\text{пер}}^{\text{m}} C_m C_p} = \frac{K_p}{K_{\text{пер}}^{\text{m}}}. \quad (7)$$

По данным этих расчетов величина $K_{\text{пер}}^{\text{Al}}/K_p$ составляет $\leq 2 \times 10^{-2}$, а отношение K^{m}/K_p равно 1.6×10^{-4} . Видно, что $K_{\text{пер}}^{\text{Al}}$ примерно на два порядка превышает $K_{\text{пер}}^{\text{m}}$. Однако при оценке отношения скоростей реакций переноса цепи с триалкилалюминием и с мономером необходимо также учитывать концентрации переносчиков цепи (триалкилалюминия и мономера). В частности, для оп. 1 в табл. 10 концентрация ТИБА составляет 6×10^{-3} моль/л при концентрации мономера 0.25 моль/л. В этом случае отношение скорости реакции переноса цепи с ТИБА ($R_{\text{пер}}^{\text{Al}}$) к скорости реакции роста (R_p) составляет 4.8×10^{-4} , а отношение скорости реакции переноса цепи с мономером ($R_{\text{пер}}^{\text{m}}$) к скорости реакции роста равно 1.6×10^{-4} . Получаемое при этом расчете соотношение скоростей $R_{\text{пер}}^{\text{Al}}/R_{\text{пер}}^{\text{m}} = 3$ показывает, что в условиях оп. 1 (табл. 10) вклад реакции переноса цепи с ТИБА существенно превышает вклад реакции переноса цепи с мономером. В условиях оп. 4 (табл. 10) концентрация мономера составляет 2 моль/л. В этом случае аналогичный расчет приводит к величине $R_{\text{пер}}^{\text{m}}/R_{\text{пер}}^{\text{Al}} = 2.7$, что соответствует преобладающему вкладу реакции переноса цепи с мономером в значение молекулярной массы полимера.

2.2.2. Полимеризация гексена-1 на ТМК с сокатализатором ТИБА в присутствии водорода. Вли-

яние содержания водорода при полимеризации гексена-1 на молекулярную массу и ММР полигексена отражено в табл. 11. Как уже отмечалось в разделе 1.3, введение водорода приводит к резкому увеличению выхода полимера и заметному снижению молекулярной массы полимера (табл. 11, оп. 1 и 2). Повышение содержания водорода сопровождается дальнейшим снижением молекулярной массы полимера, причем полидисперсность полимера (M_w/M_n) заметно не меняется. По значениям молекулярной массы полимеров (табл. 11) был рассчитан порядок реакции переноса цепи с водородом, равный единице [13], и с учетом этого рассчитано отношение константы скорости переноса цепи с водородом ($K_{\text{пер}}^{\text{H}}$) к константе скорости роста (K_p) по уравнению (5) ($K_{\text{пер}}^{\text{H}}/K_p = 0.23$). Эта величина примерно на порядок превышает величину $K_{\text{пер}}^{\text{Al}}/K_p = 2 \times 10^{-2}$ для реакции переноса с ТИБА и на три порядка величину $K_{\text{пер}}^{\text{m}}/K_p = 1.6 \times 10^{-4}$ для реакции переноса цепи с мономером.

2.2.3. Полимеризация гексена-1 с сокатализатором ТЭА в отсутствие водорода. Как было отмечено в разделе 1.1, замена при полимеризации гек-

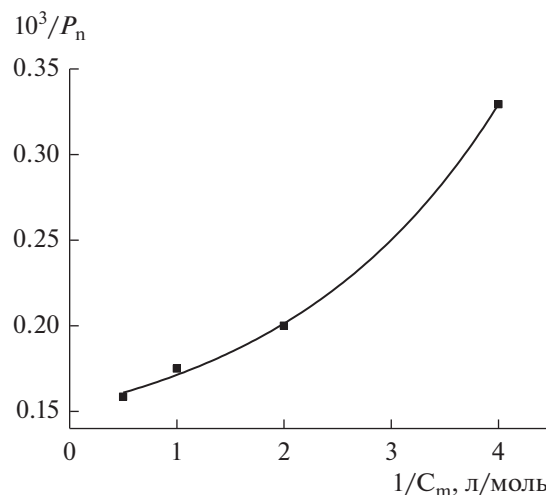


Рис. 7. Влияние концентрации мономера на степень полимеризации полигексена (табл. 10) в координатах уравнения (4) [13].

Таблица 11. Влияние содержания водорода на молекулярную массу и ММР полигексена [13]

№ опыта	H ₂ , бар	Выход, кг _{ПГ} /г _{ТГ}	Конверсия, %	[M]*, моль/л	M _n , кг/моль	M _w , кг/моль	M _w /M _n
1	—	8.3	9	1.9	730	3000	4.1
2	0.1	42	44	1.6	400	1900	4.8
3	0.2	42	41	1.6	250	1400	5.6
4	0.3	64	57	1.4	165	720	4.4
5	0.5	34	33.5	1.7	120	610	5.1

Условия полимеризации: 70°C, [C₆H₁₂] = 2 моль/л, [ТИБА] = 6 ммоль/л, время полимеризации 10 мин.

* Средняя концентрация мономера с учетом конверсии мономера.

Таблица 12. Влияние концентрации ТЭА на молекулярную массу и ММР полигексена [13]

№ опыта	[ТЭА], моль/л	[M], моль/л	Выход, кг _{ПГ} /г _{ТГ}	Конверсия, %	[M]*, моль/л	M _n , кг/моль	M _w , кг/моль	M _w /M _n
1	3	2	22	15	1.85	50	650	13
2	6	2	53	38	1.6	30	350	13.6
3	12	2	15	11	1.9	23	350	15
4	6	1	13	16	0.9	17	290	17

Условия полимеризации: 70°C, время полимеризации 60 мин.

* Средняя концентрация мономера с учетом конверсии мономера.

сена-1 сокатализатора ТИБА на ТЭА приводит к резкому снижению молекулярной массы полигексена. Очевидно, что при полимеризации гексена-1 на ТМК ТЭА является существенно более эффективным переносчиком цепи по сравнению с ТИБА, и изменение концентрации ТЭА должно приводить к изменению молекулярной массы получаемого полигексена. Действительно, как показывают данные табл. 12 (оп. 1–3), повышение концентрации ТЭА от 3 до 12 ммоль/л приводит к снижению молекулярной массы полигексена (M_n) в 2.2 раза.

Если реакция переноса цепи с ТЭА в этих условиях является преобладающей реакцией переноса, то степень полимеризации полимера (P_n) можно определить простым выражением (8)

$$\frac{1}{P_n} = \frac{K_{\text{пер}}^{\text{ТЭА}} [\text{ТЭА}]^n}{K_p C_m}, \quad (8)$$

где n — порядок реакции переноса цепи по ТЭА. В соответствии с уравнением (8) степень полимеризации в этих условиях зависит также от концентрации мономера (C_m). Действительно, понижение концентрации гексена-1 от 2 до 1 моль/л (табл. 12, оп. 2 и 4) при одинаковой концентрации ТЭА приводит к снижению величины M_n в 1.8 раза. Эти результаты подтверждают, что реакция переноса цепи с ТЭА в данных условиях опытов (табл. 12) является преобладающей реакцией переноса, и в этом случае уравнение (8) может быть использовано для расчета величины

$K_{\text{пер}}^{\text{ТЭА}} / K_p$. Для проведения такого расчета в работе [13] сначала был определен порядок реакции переноса цепи с ТЭА (величина n в уравнении (8)) по результатам влияния концентрации ТЭА на молекулярную массу полигексена, представленным в логарифмической форме уравнения (8). И было найдено, что порядок реакции переноса по ТЭА (n) составляет 0.5, что соответствует известным данным для полимеризации этилена и пропилена на катализаторах Циглера–Натта. С учетом этого величина $K_{\text{пер}}^{\text{ТЭА}} / K_p$, рассчитанная по уравнению (8) для условий опыта 3 в табл. 12, проведенного при максимальной концентрации ТЭА, составляет 0.07.

2.2.4. Полимеризация гексена-1 на ТМК с сокатализатором ТЭА в присутствии водорода. Влияние содержания водорода на выход полимера, молекулярную массу и ММР полигексена, полученного на ТМК с сокатализатором ТЭА, представлено в табл. 13 и на рис. 8. Как было показано в разделе 1.2, введение водорода резко увеличивает выход полимера, снижает молекулярную массу полимера и сужает ММР полигексена (табл. 13, оп. 1 и 2). Повышение содержания водорода приводит к дальнейшему снижению молекулярной массы полимера и сужению ММР (табл. 13, рис. 8). Причем снижение молекулярной массы полигексена при увеличении содержания водорода от 0.1 до 1.0 бар происходит за счет снижения величины M_w при незначительном изменении величины M_n (табл. 3, оп. 2–5). Эти данные и

Таблица 13. Влияние содержания водорода на молекулярную массу и ММР полигексена при полимеризации на ТМК с сокатализатором ТЭА [13]

№ опыта	H ₂ , бар	Выход, кг _{ПГ} /г _{ТГ}	Конверсия, %	[M]*, моль/л	M _п , кг/моль	M _w , кг/моль	M _w /M _п
1	—	22	13	1.9	14	230	16.4
2	0.1	66	37	1.6	11	140	13
3	0.2	88	51	1.5	11	110	10
4	0.5	106	60	1.4	10	86	8.6
5	1.0	92	54	1.5	9.4	63	6.7

Условия полимеризации: 70°C, [C₆H₁₂] = 2 моль/л, [ТЭА] = 6 ммоль/л, время полимеризации 10 мин.

* Средняя концентрация мономера с учетом конверсии мономера.

форма кривых ММР (рис. 8) свидетельствуют о том, что наблюдаемое сужение ММР (уменьшение M_w/M_n) происходит преимущественно за счет снижения доли высокомолекулярной части полигексена. Это может быть связано с тем, что водород эффективно взаимодействует с активными центрами, производящими высокомолекулярный полигексен, и слабо взаимодействует с активными центрами, производящими низкомолекулярный полигексен. Отметим, что такие центры, производящие низкомолекулярный полимер, отсутствуют в каталитической системе ТМК–ТИБА, на которой образуется полигексен с более узким ММР ($M_w/M_n = 3.6–5.5$) как в отсутствие, так и в присутствии водорода (см. раздел 1.2). Выявленная для каталитической системы ТМК–ТЭА существенная неоднородность активных центров в реакции переноса цепи с водородом делает невозможным корректное определение величины $K_{пер}^H/K_p$ для этой каталитической системы путем обработки экспериментальных данных о влиянии содержания водорода на величину M_n (табл. 13) по уравнению (5).

2.2.5. Заключение к разделу 2.2. В табл. 14 суммированы значения отношений констант скоростей различных реакций переноса полимерной цепи к константе скорости роста при полимеризации гексена-1 на ТМК с сокатализаторами ТИБА и ТЭА. Как видно, значения констант скоростей реакций переноса цепи при полимеризации гексена-1 увеличиваются в ряду $K_{пер}^m \ll K_{пер}^{ТИБА} < K_{пер}^{ТЭА} < K_{пер}^H$. При этом наиболее резкое увеличение происходит при переходе от $K_{пер}^m$ к $K_{пер}^{ТИБА}$ (примерно на два порядка) и при переходе от величин $K_{пер}^{ТИБА}$ и $K_{пер}^{ТЭА}$ к $K_{пер}^H$.

Следует, однако, отметить, что молекулярная масса получаемого полимера, в конечном счете, определяется не только величинами констант скоростей реакции роста и переноса цепи, но и концентрацией соединений, участвующих в этих реакциях. В частности, как показано в разделе 2.2.1, при сравнении скоростей реакций переноса цепи с мономером и ТИБА скорость реакции пе-

реноса цепи с мономером будет выше при высокой концентрации мономера (2 моль/л) по сравнению со скоростью реакции переноса с ТИБА за счет очень низкой концентрации ТИБА (6 ммоль/л) по сравнению с концентрацией мономера (2 моль/л).

Высокое значение отношения $K_{пер}^H/K_p$ приводит к резкому снижению в 5–6 раз молекулярной массы полигексена при полимеризации с сокатализатором ТИБА (табл. 11, оп. 1 и 5) даже при относительно низкой концентрации водорода (5.5×10^{-3} моль/л) в реакционной среде.

Более сложным случаем с точки зрения регулирования молекулярно-массовых характеристик полигексена является полимеризация с сокатализатором ТЭА. Триэтилалюминий является эффективным переносчиком полимерной цепи (высокая величина $K_{пер}^{ТЭА}/K_p$). При этом в присутствии ТЭА образуется полигексен с более широким ММР за счет появления дополнительной низкомолекулярной компоненты в общем ММР. Кроме того, в этом случае полидисперсность полимера заметно снижается при полимеризации в присутствии водорода за счет селективного взаимодействия водорода с частью активных центров, производящих высокомолекулярный полигексен.

Интересно сравнить значения отношения констант скоростей переноса полимерной цепи ($K_{пер}^i$) к константе скорости роста цепи (K_p), полученные для полимеризации гексена-1 на ТМК (табл. 14) с отношениями $K_{пер}^i/K_p$ для полимеризации этилена на ТМК. По данным полимеризации этилена [14], эти величины составляют $K_{пер}^{ТЭА}/K_p = 1.6 \times 10^{-3}$, $K_{пер}^{C_2H_4}/K_p = 1.2 \times 10^{-5}$ и $K_{пер}^H/K_p = 1.5 \times 10^{-2}$. Видно, что в случае полимеризации этилена все значения $K_{пер}^i/K_p$ существенно ниже (в 13–40 раз) по сравнению с соответствующими величинами $K_{пер}^i/K_p$ для случая полимеризации гексена-1 (табл. 14). Основной причиной этого является, очевидно, более высокое значение константы скорости роста K_p при полимеризации этилена по сравнению с этой же величиной при полимеризации гексена-1.

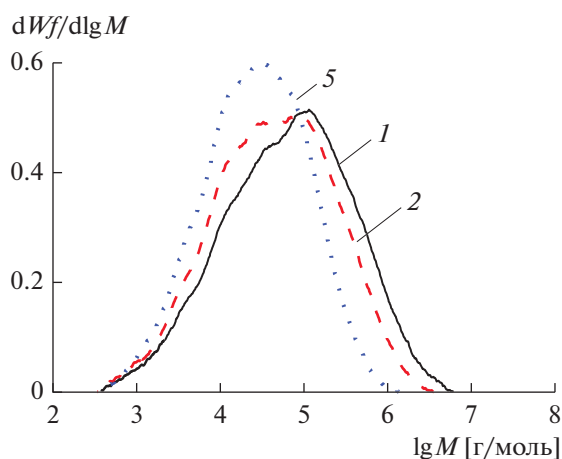


Рис. 8. Кривые ММР полигексена, полученного на ТМК с сокатализатором ТЭА при различном содержании водорода (номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 13) [13].

В то же время, как было отмечено в разделе 2.2.1 при оценке отношения скоростей реакций переноса цепи ($R_{\text{пер}}^i$) к скорости реакции роста цепи (R_p), которое, в конечном счете, определяет молекулярную массу получаемых полимеров, необходимо также учитывать концентрации соединений, участвующих в реакциях роста и переноса цепи. В этой связи необходимо обратить внимание на различное фазовое состояние реакционной среды в процессе образования этих полимеров. При суспензионной полимеризации этилена и пропилена в углеводородном разбавителе (гептане) при температурах полимеризации не выше 90°C получается порошок полукристаллического полимера. В этом случае в процессе полимеризации на поверхности частицы катализатора образуется слой полукристаллического полимера, нерастворимого в среде гептана, и скорость реакций, протекающих на поверхности катализатора, будет зависеть от концентраций реагентов в приповерхностном слое полимера, которые могут

быть существенно ниже концентраций этих реагентов в реакционной среде (гептане). При полимеризации гексена-1 на ТМК при тех же температурах полимеризации образуется рентгеноаморфный полимер, растворимый в реакционной среде (гептане), и в этом случае концентрации реагентов у поверхности катализатора могут быть близки к концентрациям этих реагентов в среде гептана и, соответственно, быть существенно выше, чем при полимеризации этилена или пропилена. Однако во всех случаях (полимеризации гексена-1, этилена или пропилена) для расчета скоростей и констант скоростей реакций роста и переноса полимерной цепи используются концентрации реагентов в реакционной среде (гептане). С учетом этого можно полагать, что величины $K_{\text{пер}}^i/K_p$, рассчитанные для полимеризации гексена-1, являются наиболее корректными кинетическими характеристиками по сравнению с рассчитанными для полимеризации этилена и пропилена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обсуждаемые в настоящем обзоре результаты работ [10–13] по полимеризации гексена-1 на титан-магниевого каталитической системе сложного состава, обычно используемой для стереоспецифической полимеризации пропилена, свидетельствуют о существенных отличиях в кинетике полимеризации гексена-1 по сравнению с полимеризацией пропилена и этилена и, соответственно, о различиях в методах регулирования скорости полимеризации, молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полигексена.

1. Наиболее заметное отличие проявляется в более сильном влиянии состава сокатализатора (триалкилы алюминия) на скорость полимеризации, молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимера. В случае полимеризации гексена-1 с сокатализатором ТИБА активность катализатора, как правило, выше по сравнению с ТЭА. Еще более резко состав сокатализатора влияет на молекулярную массу и ММР полигексена. При полимеризации гексена-1 ТЭА является эффективным переносчиком цепи и в его присутствии образуется полимер с существенно более низкой молекулярной массой и более широким ММР по сравнению с полигексеном, получаемым с сокатализатором ТИБА. Предполагается, что возможной причиной отличий в результатах, полученных при полимеризации гексена-1, от известных данных для полимеризации этилена и пропилена на ТМК является разный фазовый состав реакционной среды. При полимеризации гексена-1 образуется рентгеноаморфный полимер, растворимый в реакционной среде (гептане), тогда как при полимеризации этилена и пропилена в этих же условиях образуются частицы полукристаллического нерастворимого полимера, в объеме которого находятся частицы

Таблица 14. Отношения констант скоростей реакций переноса цепи к константе скорости роста при полимеризации гексена-1 на ТМК с сокатализаторами ТИБА и ТЭА [13]

$K_{\text{пер}}^m/K_p^*$	$K_{\text{пер}}^{\text{ТИБА}}/K_p^*$	$K_{\text{пер}}^{\text{ТЭА}}/K_p^{**}$	$K_{\text{пер}}^H/K_p^{***}$
1.6×10^{-4}	$\leq 2 \times 10^{-2}$	7×10^{-2}	2.3×10^{-1}

* Рассчитано по данным о влиянии концентрации мономера на молекулярную массу при полимеризации на ТМК с сокатализатором ТИБА (табл. 10, раздел 2.2.1).

** Рассчитано по данным о влиянии концентрации ТЭА на молекулярную массу при полимеризации на ТМК с сокатализатором ТЭА (табл. 12, раздел 2.2.3).

*** Рассчитано по данным о влиянии концентрации водорода на молекулярную массу при полимеризации на ТМК с сокатализатором ТИБА (табл. 11, раздел 2.2.2).

катализатора. Очевидно, что концентрация соединений (мономера, триалкилов алюминия и др.), участвующих в процессе полимеризации на поверхности частиц катализатора, может быть существенно выше для “гомогенной” среды (раствор полигексена) по сравнению с “гетерогенной” средой (слоем полукристаллического полимера, закрывающего частицы катализатора). В частности, при полимеризации гексена-1 повышенная поверхностная концентрация ТЭА приводит к более высокой скорости реакции переноса цепи с ТЭА и заметному снижению молекулярной массы полимера. По этой же причине повышается вероятность образования временно неактивных центров за счет обратной адсорбции ТЭА на активных центрах, что приводит к уширению ММР за счет увеличения доли низкомолекулярного полимера, образующегося на этих центрах.

2. Другой особенностью полимеризации гексена-1 на ТМК является исключительно сильное влияние водорода на активность катализатора. При введении водорода в реакционную среду активность ТМК увеличивается в 5–8 раз при полимеризации гексена-1, тогда как при полимеризации пропилена на этом же катализаторе активность повышается только в 2–3 раза. Более сильное увеличение активности катализатора в присутствии водорода свидетельствует о более высокой вероятности 2,1-присоединения гексена-1 к растущей полимерной цепи и, соответственно, более высокой доле “спящих” центров в отсутствие водорода при полимеризации гексена-1 по сравнению с полимеризацией пропилена.

Обнаружено также заметное влияние водорода на изотактичность полигексена. Так, показано, что при различных условиях полимеризации (сокатализаторы ТЭА и ТИБА, температура полимеризации 30 и 70°C) высокая изотактичность полимера (95–97%) достигается при полимеризации гексена-1 на ТМК не только за счет присутствия внешнего донора, но и водорода.

3. Активность катализатора и молекулярно-массовые характеристики полигексена зависят также от присутствия в составе каталитической системы внешнего донора (алкилалкоксисилана), который используется при полимеризации α -олефинов на ТМК для достижения высокой изотактичности полимера. При полимеризации гексена-1 присутствие внешнего донора часто приводит к снижению скорости полимеризации, увеличению молекулярной массы полимера и сужению ММР полимера. При этом количественные значения этого эффекта зависят от сокатализатора (ТЭА или ТИБА), присутствия водорода и температуры полимеризации.

4. Факты существенного влияния состава каталитической системы и водорода на скорость полимеризации, молекулярную массу и ММР полигексена свидетельствуют о необходимости прове-

дения кинетических исследований для различных вариантов состава каталитической системы и реакционной среды. Это положение подтверждается и полученными данными о влиянии температуры реакции на скорость полимеризации гексена-1. Найдено, что эффективная энергия активации полимеризации ($E_{эфф}$), рассчитанная из аррениусовских зависимостей скоростей полимеризации в области 30–70°C, зависит от состава каталитической системы (природы сокатализатора и наличия внешнего донора) и присутствия водорода при полимеризации и меняется в широких пределах от отрицательного (–23 кДж/моль) до положительного значения (20 кДж/моль). Эти величины существенно отличаются от значений энергий активации полимеризации пропилена на этом же катализаторе (32–45 кДж/моль). Особенно необычными являются результаты увеличения скорости полимеризации гексена-1 при снижении температуры полимеризации с 70 до 30°C. Очевидно, что такие факторы, как состав сокатализатора и его концентрация на поверхности катализатора в процессе полимеризации гексена-1, присутствие внешнего донора и водорода, влияют не только на число активных центров катализатора и, соответственно, на скорость полимеризации, но и на характер изменения числа активных центров с изменением температуры полимеризации. Из полученных данных следует, что наиболее заметное снижение числа активных центров и, соответственно, скорости полимеризации происходит при повышении температуры реакции от 30 до 70°C в случае полимеризации с сокатализатором ТЭА в отсутствие водорода и в присутствии внешнего донора ($E_{эфф} = -23$ кДж/моль). Напротив, в случае полимеризации с сокатализатором ТИБА в присутствии водорода и в отсутствие внешнего донора скорость полимеризации увеличивается с ростом температуры реакции от 30 до 70°C и величина $E_{эфф}$ имеет “нормальное” положительное значение 20 кДж/моль.

5. Выполнен детальный кинетический анализ реакций переноса полимерной цепи при полимеризации гексена-1. На основе полученных экспериментальных данных о роли концентраций мономера, ТЭА и водорода при полимеризации с сокатализаторами ТЭА и ТИБА определены условия полимеризации, при которых возможные реакции переноса цепи оказывают влияние на молекулярную массу полигексена:

- 1) перенос цепи с мономером ($K_{пер}^m$),
- 2) перенос цепи с сокатализатором ТЭА ($K_{пер}^{ТЭА}$),
- 3) перенос цепи с сокатализатором ТИБА ($K_{пер}^{ТИБА}$),
- 4) перенос цепи с водородом ($K_{пер}^H$).

С использованием этих данных определены значения отношений констант скоростей отдель-

ных реакций переноса цепи к константе скорости роста цепи (K_p), которые определяют молекулярную массу получаемого полимера. Константы скоростей реакций переноса цепи увеличиваются в ряду: $K_{\text{пер}}^m < K_{\text{пер}}^{\text{ТИБА}} < K_{\text{пер}}^{\text{ТЭА}} < K_{\text{пер}}^H$. Показано, что при оценке вклада отдельных реакций переноса цепи в молекулярную массу получаемого полимера, необходимо учитывать концентрации соединений-переносчиков цепи, участвующих в этих реакциях, и только тогда можно реально оценить вклад каждой из этих реакций переноса в молекулярную массу полимера при конкретных условиях полимеризации.

6. В целом, представленные в обзоре результаты свидетельствуют о широких возможностях целенаправленного регулирования активности титан-магниевого каталитической системы, молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и изотактичности получаемого полигексена. В частности, показана возможность получения высокого выхода полигексена при температурах от 30 до 70°C (до 500 кг_{ПГ} г_{Тi}⁻¹ ч⁻¹ при концентрации мономера 2 моль/л) и регулирования молекулярной массы полимера от 7×10^4 до $\sim 10^7$ г/моль с различным молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 3.7\text{--}33$) и изотактичностью 56–97%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chien J.C.W., Gong B.M. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1993. V. 31. № 7. P. 1747.
2. Saxena P.K. // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. № 7. P. 1313.
3. Vasilenko I.V., Kostjuk S.V. // Polym. Bull. 2006. V. 57. № 2. P. 129.
4. Zhang L.T., Fan Z.Q., Fu Z.S. // Chinese J. Polym. Sci. 2008. V. 26. № 5. P. 605.
5. Fan Z., Zhang L., Xia S., Fu Z. // J. Mol. Catal. A. Chem. 2011. V. 351. P. 93.
6. Rishina L.A., Lalayan S.S., Galashina N.M., Perepelitsina E.O., Medintseva T.I., Kissin Y.V. // Polymer Sci. B. 2014. 56. P. 25.
7. Ahmadjo S. // Polymers for Advanced Technologies. 2016. V. 27. P. 1523.
8. Ивченко П.В., Нуфантьев И.Э., Тавторкин А.В. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 553.
9. Yang P.J., Fu Z.S., Fan Z.Q. // Mol. Catal. 2018. V. 447. P. 13.
10. Echevskaya L., Matsko M., Nikolaeva M., Sergeev S., Zakharov V. // Macromol. React. Eng. 2014. V. 8. P. 666.
11. Echevskaya L., Matsko M., Nikolaeva M., Zakharov V. // Macromol. React. Eng. 2018. V. 12. № 1. P. 1.
12. Echevskaya L., Matsko M., Nikolaeva M., Zakharov V. // Macromol. React. Eng. 2018. V. 12. № 3. P. 1.
13. Ечевская Л.Г., Мацько М.А., Захаров В.А. // Катализ в пром-сти. 2019. Т. 19. № 2. С. 104.
14. Nikolaeva M.I., Mikenas T.B., Matsko M.A., Echevskaya L.G., Zakharov V.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 122. P. 3092.
15. Barabanov A.A., Sukulova V.V., Matsko M.A., Zakharov V.A. // J. Mol. Catal. A. Chem. 2015. V. 396. P. 328.
16. Chadwick I.C., Miedema A., Sudmeijer O. // Macromol. Chem. Phys. 1994. V. 195. P. 167.
17. Bukatov G.D., Zakharov V.A. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. P. 2003.
18. Taniike T., Terano M. // Adv. Polym. Sci. 2013. V. 257. P. 81.

Hexene-1 Polymerization over Highly Active Titanium-Magnesium Catalyst

M. A. Matsko¹,*, L. G. Echevskaya¹, and V. A. Zakharov¹

¹Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Prospekt Akademika Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: matsko@catalysis.ru

Received July 17, 2019; revised July 30, 2019; accepted July 31, 2019

The review summarizes the results obtained by the authors on the study of the polymerization of hexene-1 on a supported titanium-magnesium catalyst. The effect of the composition of a complex titanium-magnesium catalytic system and the reaction medium, as well as the polymerization conditions on the activity of the catalyst, molecular weight and molecular weight distribution and the isotacticity of the resulting polyhexene is studied. The main factors concerning the composition of the catalytic system and polymerization conditions are revealed that make it possible to widely regulate the activity of the catalyst and the molecular structure of polyhexene. Specific features of the polymerization of hexene-1 in comparison with the polymerization of ethylene and propylene on titanium-magnesium catalysts are discussed.

Keywords: polyhexene, titanium-magnesium catalyst, polymerization kinetics, molecular weight distribution