

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.313.2:546(46+82)

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА
В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА НА ТИТАН-МАГНИЕВЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ О ЧИСЛЕ И РЕАКЦИОННОЙ
СПОСОБНОСТИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ**

© 2020 г. В. В. Сукулова^{a,*}, А. А. Барабанов^a, Т. Б. Микенас^a,
М. А. Мацько^a, В. А. Захаров^{a,b}

^a Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5, Россия

^b Новосибирский государственный университет
630090 Новосибирск, Пирогова, 2, Россия

*e-mail: sukulova@catalysis.ru

Поступила в редакцию 14.05.2019 г.

После доработки 13.07.2019 г.

Принята к публикации 20.08.2019 г.

С использованием метода ингибирования полимеризации радиоактивным монооксидом углерода ^{14}CO получены данные о влиянии водорода (агента переноса полимерной цепи) на число активных центров и константу скорости роста при полимеризации этилена на современных высокоактивных титан-магниевого катализаторах различного состава. Найдено, что понижение скорости полимеризации этилена в присутствии водорода связано преимущественно с уменьшением числа активных центров, и эти изменения являются обратимыми при введении и удалении водорода. Предложена схема обратимой реакции временной дезактивации предшественников активных центров, объясняющая полученные результаты. По данным о влиянии концентрации водорода на молекулярную массу полиэтилена и найденным величинам констант скорости роста рассчитана константа скорости переноса полимерной цепи водородом для катализаторов различного состава.

DOI: 10.31857/S230811392001009X

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что при полимеризации этилена водород выступает эффективным переносчиком полимерной цепи, поэтому его широко применяют для регулирования молекулярной массы при производстве полиолефинов на катализаторах различного состава, в том числе титан-магниевого (ТМК). Помимо переноса цепи и снижения молекулярной массы полимера водород заметно влияет на активность катализаторов при полимеризации олефинов [1–17]. Характер влияния зависит от состава каталитической системы и типа мономера.

Так, в случае полимеризации пропилена на катализаторах Циглера–Натта присутствие водорода в полимеризационной среде приводит к увеличению активности катализаторов [1–6]. При полимеризации этилена на нанесенных катализаторах, содержащих бис-(имино)пиридиновые комплексы железа и кобальта [7–9] также наблюдается увеличение активности катализаторов в присутствии водорода. Наконец, в случае полимеризации эти-

лена в присутствии водорода на титан-магниевого катализаторах происходит заметное понижение скорости полимеризации [10–16].

При полимеризации пропилена на титан-магниевого катализаторах для объяснения активирующего эффекта водорода в работах [2, 3] предложена схема, включающая реакцию образования временно неактивных (“спящих”) центров после 2,1-присоединения пропилена к растущей полимерной цепи и последующую реактивацию этих центров при взаимодействии с водородом.

Результаты работ [5, 6], свидетельствующие о влиянии водорода на число активных центров S_p и константу скорости роста k_p , а также данные об этих величинах [7–9] при исследовании полимеризации этилена в отсутствие и присутствии водорода на нанесенных катализаторах, содержащих бис-(имино)пиридиновые комплексы Fe(II) и Co(II), соответствуют этой схеме. В этом случае предполагается, что образование временно неактивных “спящих” центров происходит при 2,1-внедрении в растущую полимерную цепь низко-

молекулярных олигомеров, содержащих двойную связь, которые могут образоваться в таких системах при полимеризации этилена. Данные о величинах C_p и k_p могут дать важную информацию о причинах снижения активности при полимеризации этилена на титан-магниевого катализаторах.

Ранее в работе [17] было исследовано влияние водорода на скорость полимеризации этилена, число активных центров и константу скорости роста при использовании титан-магниевого катализатора, содержащего очень малое количество титана (≤ 0.1 мас. %). Эти катализаторы имеют исключительно высокую активность на единицу массы титана за счет высокого числа активных центров [18–20] и являются удобными модельными системами для изучения состава активных центров и механизма полимеризации олефинов. В частности, были получены данные [21] об образовании в этих системах алкилированных моноядерных соединений Ti^{3+} в качестве предшественников активных центров полимеризации этилена.

В работе [17] для таких модельных катализаторов методом обрыва полимеризации этилена радиоактивным монооксидом углерода ^{14}CO было установлено, что понижение скорости при введении водорода обусловлено, главным образом, уменьшением рассчитываемой величины k_p , и предложена схема для объяснения этого необычного результата.

В настоящей работе получены новые данные о влиянии водорода на скорость полимеризации, число активных центров и константы скорости роста при полимеризации этилена на высокоактивных титан-магниевого катализаторах с более высоким содержанием титана (1–2 мас. %). Такие катализаторы имеют высокую активность на единицу массы катализатора, соответствующую известным промышленным образцам. Используются две модификации таких катализаторов, на которых образуется полиэтилен с различной молекулярной массой при одинаковом содержании водорода. Найдено, что для этих катализаторов, в отличие от модельных катализаторов с низким содержанием титана, понижение скорости полимеризации в присутствии водорода связано преимущественно с уменьшением числа активных центров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы

Носители для катализаторов ТМК-Н и ТМК-М получали по методикам [22, 23] при использовании в качестве исходного магнийорганического соединения раствора $Mg_3Ph_4Cl_2$ в диизоамиловом эфире. Катализаторы ТМК-Н и ТМК-М (содержащие 1.0 и 1.7 мас. % титана соответственно) синтезировали путем обработки носителей тетра-

хлоридом титана. Катализатор ТМК-М содержит в своем составе этокси-группы в количестве 7.5 мас. %. Катализаторы имеют средний размер частиц 4–6 мкм и узкое распределение частиц по размерам.

Полимеризация этилена

Опыты с ингибированием полимеризации этилена радиоактивным монооксидом углерода ^{14}CO проводили в автоклаве из нержавеющей стали объемом 0.5 л. Перед началом полимеризации в реактор загружали катализатор (5.5–6.8 мг) в виде суспензии в гептане в запаянной стеклянной ампуле и выдерживали 90 мин при $80^\circ C$ и остаточном давлении 2×10^{-2} торр. Полимеризацию проводили в суспензии гептана (150 мл) при постоянном давлении этилена (4 бар) и температуре ($80^\circ C$). Необходимое количество водорода вводили в автоклав до начала реакции (мольное соотношение $[H_2]/[C_2H_4]$ в газовой фазе реактора варьировали в интервале 0–1). Концентрация активатора $AlEt_3$ в реакторе составляла 2.2 ммоль/л, мольное соотношение $[Al]/[Ti]$ в гептане для катализатора ТМК-М – 170, для катализатора ТМК-Н – 210. Реакцию начинали, разбивая ампулу с катализатором с помощью специального устройства внутри реактора. В нужный момент в реакционную среду вводили 0.5 бар ^{14}CO для ингибирования полимеризации, выдерживали 15 мин и добавляли изопропиловый спирт для разложения компонентов катализатора. В специальных экспериментах с удалением водорода газовую фазу из реактора скачивали и вводили в реактор чистый этилен. Подробное описание эксперимента по полимеризации этилена приведено в работе [17].

Серию опытов с различной концентрацией водорода без обрыва полимеризации осуществляли в стальном реакторе объемом 0.85 л в среде гептана (250 мл) в течение 1 ч. Масса катализатора в этих опытах составляла 5.5–6.8 мг. Остальные условия создавали аналогично радиохимическим опытам.

Концентрацию водорода и этилена в гептане рассчитывали с помощью констант Генри при температуре $80^\circ C$: $K_H^{H_2} = 7.64 \times 10^{-3}$ моль/л бар [24] и $K_H^{C_2H_4} = 0.071$ моль/л бар [25, 26] соответственно.

Определение числа активных центров и константы скорости роста

Подробное описание методики определения величин C_p и k_p с помощью ингибирования полимеризации этилена на ТМК с использованием ^{14}CO представлено в работах [20, 27]. Для удаления побочных радиоактивных продуктов реакции, образующихся при ингибировании полимеризации [5, 6], в настоящей работе проводили

двойное переосаждение полимеров в ундекане до достижения постоянной радиоактивности полимеров [28].

Величины C_p и k_p находили из радиоактивности полимера, измеренной с применением жидкостного сцинтилляционного счетчика "Inter-technique SL-4000". Расчеты проводили с использованием уравнений, приведенных в работах [17, 28–30].

Определение свойств полимеров

Молекулярно-массовые характеристики полимеров M_n и M_w измерены при помощи метода гель-проникающей хроматографии на приборе "PL 220 C". Измерения проводили при 160°C; растворителем служил 1,2,4-трихлорбензол; скорость потока составляла 1 см³/мин. Калибровку прибора осуществляли на стандартных образцах полистирола и полиэтилена с узким ММР.

Характеристическую вязкость полимера определяли в декалине при 135°C на вискозиметре Уббелюде. Средневязкостную молекулярную массу рассчитывали по формуле

$$M_\eta = [\eta]K^{-1}\alpha^{-1}, \quad (1)$$

где η – характеристическая вязкость полимера, $K = 67.7 \times 10^{-5}$ и $\alpha = 0.67$ – коэффициенты Марка–Хаувинка [31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние водорода на величины C_p и k_p при полимеризации этилена на катализаторах ТМК-М и ТМК-Н

На рис. 1 представлены зависимости скорости полимеризации этилена от времени для катализаторов ТМК-М и ТМК-Н в отсутствие и присутствии водорода. Видно, что при введении водорода в полимеризационную среду при мольном соотношении $[H_2]/[C_2H_4] = 0.25$ в газовой фазе реактора происходит уменьшение скорости полимеризации в 1.7–2.2 раза по сравнению с полимеризацией без водорода. При дальнейшем увеличении мольного соотношения водород : этилен в газовой фазе до единицы, скорость полимеризации продолжает понижаться, но в значительно меньшей степени. При этом для катализатора ТМК-М в присутствии водорода наблюдается небольшое понижение активности в ходе полимеризации, в то время как катализатор ТМК-Н сохраняет относительно стабильную кинетическую кривую в присутствии водорода.

В табл. 1 приведены величины C_p и k_p , полученные при полимеризации этилена в отсутствие и присутствии водорода на исследованных катализаторах. Для обеих модификаций катализаторов число активных центров в отсутствие водоро-

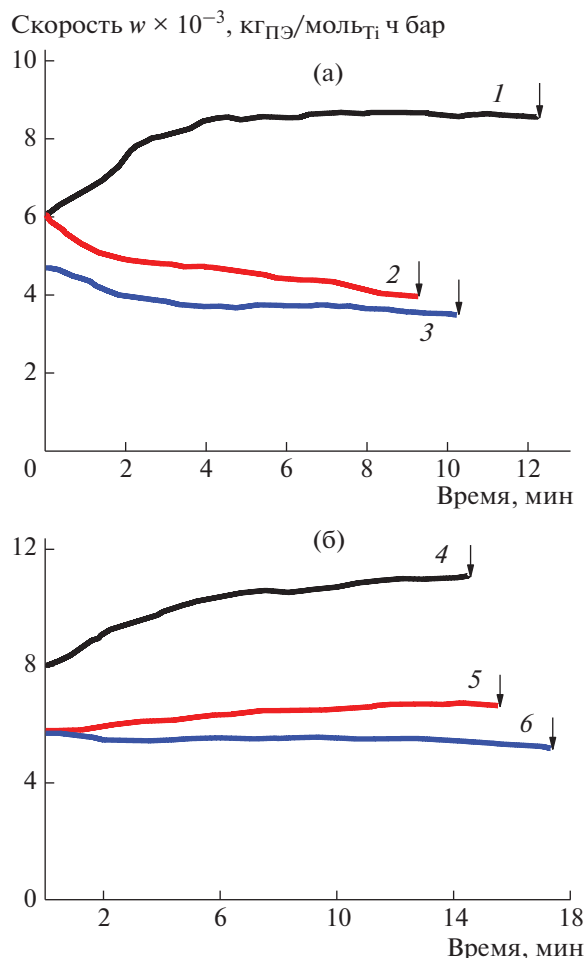


Рис. 1. Влияние водорода на скорость полимеризации этилена w на катализаторах ТМК-М (а) и ТМК-Н (б); мольное соотношение $[H_2]/[C_2H_4] = 0$ (1, 4), 0.25 (2, 5) и 1 (3, 6). Момент введения ^{14}CO показан стрелками. Здесь и на рис. 2, 3 номера кривых соответствуют номерам опытов в таблицах.

да (опыты 1, 4) имеет близкое значение (0.116 и 0.130 моль/моль_{Ti} для катализаторов ТМК-М и ТМК-Н соответственно). Понижение скорости полимеризации со временем в присутствии водорода для катализатора ТМК-М (рис. 1а) может быть обусловлено уменьшением числа активных центров. Следует отметить, что активные центры катализатора ТМК-М очень чувствительны к введению водорода, т.е. даже при небольшом его количестве ($[H_2]/[C_2H_4] = 0.25$) их число понижается с 0.116 до 0.062 моль/моль_{Ti} (опыты 1, 2), в отличие от катализатора ТМК-Н, в котором введение аналогичного количества водорода не приводит к существенному уменьшению числа активных центров (опыты 4, 5) и к нестационарности кинетической кривой (рис. 1б).

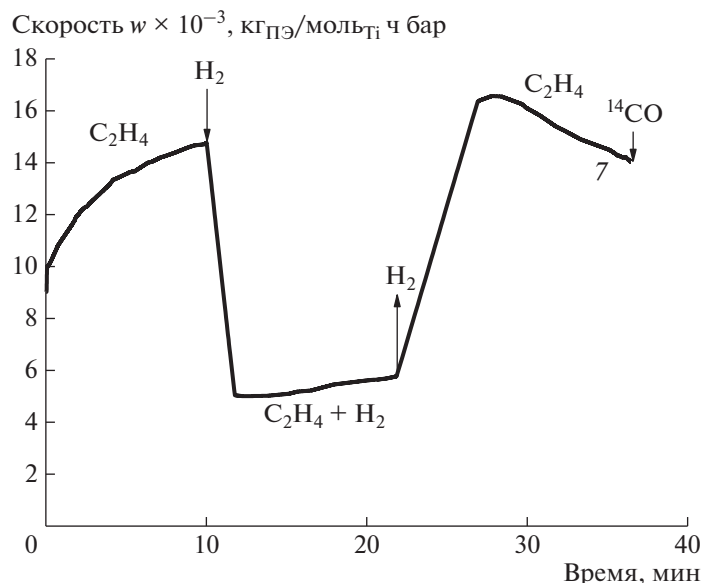


Рис. 2. Изменение скорости от времени при полимеризации этилена на катализаторе ТМК-Н при введении и удалении водорода в процессе полимеризации.

Схема включает реакции образования поверхностного гидридного соединения титана Cl_xTi-H в результате взаимодействия водорода с активным центром C_p , содержащим растущую полимерную цепь (I); взаимодействия триэтилалюминия с гидридным соединением титана с образованием диэтилалюминийгидрида $AlEt_2H$ и предшественника активных центров Cl_xTi-Et (II); обратимой адсорбции диэтилалюминийгидрида на предшественниках активных центров, присутствующих в реакционной среде; эта реакция приводит к понижению числа активных центров при полимеризации в присутствии водорода (III); обратимой адсорбции $AlEt_2H$ на активных центрах C_p с образованием временно неактивных (“спящих”) центров C_p^d , содержащих связь Ti -полимер (IV). При ингибировании полимеризации введением ^{14}CO , радиоактивная метка входит как в растущую полимерную цепь в активных центрах C_p , так и в полимерную цепь в “спящих” центрах. В этом случае число радиоактивных меток в полимере является суммой величин ($C_p + C_p^d$) и расчет величины k_p по числу радиоактивных меток приводит к более низким значениям величины k_p по сравнению с опытами, проведенными в отсутствие водорода. Такой результат был получен в работе [17] при исследовании влияния водорода на скорость полимеризации этилена для катализаторов с низким содержанием титана. Так, скорость полимеризации этилена в присутствии водорода понижается

преимущественно за счет уменьшения рассчитываемой величины k_p , вследствие образования временно неактивных (“спящих”) центров по реакции (IV). При высоком содержании водорода дополнительно наблюдается снижение величины C_p за счет реакции (III).

В случае катализаторов с высоким содержанием титана, использованных в настоящей работе, понижение скорости полимеризации в присутствии водорода происходит за счет уменьшения числа активных центров в широкой области содержания водорода в соответствии с реакцией (III).

Как отмечено в работе [22], катализатор ТМК-М обладает повышенной чувствительностью к регулированию молекулярной массы водородом по сравнению с катализатором ТМК-Н. Поэтому можно предположить, что при введении водорода в случае катализатора ТМК-М образуется больше гидридов $AlEt_2H$, и в соответствии с реакцией (II) значительная часть активных центров может находиться в виде предшественников C_{pr} при невысокой концентрации водорода. Это приводит к тому, что для катализатора ТМК-М понижение скорости полимеризации этилена происходит в основном за счет уменьшения величины C_p (ср. опыты 1 и 2 в табл. 1) и блокирования предшественников активных центров по реакции (III). Для катализатора ТМК-Н уменьшение скорости полимеризации при невысоком содержании водорода $[H_2]/[C_2H_4] = 0.25$ (опыт 5) происходит как за счет уменьшения величины C_p , так и за счет

Таблица 2. Данные о молекулярно-массовых характеристиках полимеров, полученных на катализаторах ТМК-М и ТМК-Н при разном мольном соотношении $[H_2]/[C_2H_4]$ в газовой фазе

Опыт, №	Мольное соотношение H_2/C_2H_4 в газовой фазе	$w^* \times 10^{-3}$, кг _{ПЭ} /моль _Г ч бар	M_n	M_w	D
ТМК-М					
1	0	7.0	220**	1100***	—
2	0.125	4.7	44	220	5.0
3	0.25	4.2	26	130	5.0
4	0.5	3.9	14	85	6.1
ТМК-Н					
5	0	9.6	347**	1700***	—
6	0.125	5.6	63	310	4.9
7	0.25	6.5	43	210	4.9
8	0.5	5.7	30	150	5.0

Примечание. Условия полимеризации: $T = 80^\circ C$; 4 бар C_2H_4 ; $[AlEt_3] = 2.2$ ммоль $л^{-1}$; [катализатор] = 0.037–0.045 г/л; время 1 ч.

*Средняя скорость полимеризации.

**Значения рассчитаны из данных средневязкостной молекулярной массы M_n/D (D – полидисперсность в опыте с $[H_2]/[C_2H_4] = 0.125$).

***Средневязкостная молекулярная масса M_n , рассчитанная из характеристической вязкости η .

уменьшения рассчитываемой величины константы скорости роста (ср. опыты 4 и 5). Таким образом, в этом случае оба процесса – блокирование предшественников активных центров по реакции (III) и блокирование самих активных центров по реакции (IV) – проходят в близком соотношении. При увеличении содержания водорода преобладает процесс блокирования предшественников активных центров по реакции (III), поскольку в этих условиях их доля растет вместе с увеличением концентрации диэтилалюминийгидрида. В результате, в этих условиях (опыты 5 и 6) наблюдается значительное понижение числа активных центров.

В целом, полученные в настоящем исследовании сведения о влиянии водорода на величины C_p и k_p для катализаторов ТМК-Н и ТМК-М, а также результаты работы [17] для модельных катализаторов с низким содержанием титана соответствуют схеме превращений активных центров при полимеризации этилена в присутствии водорода. Однако эти катализаторы существенно отличаются относительным вкладом реакций временной дезактивации предшественников активных центров (III) и дезактивации активных центров (IV) при полимеризации в присутствии водорода. Такое различие приводит к разным выводам от-

носительно роли изменения числа активных центров и рассчитываемой величины константы скорости роста в наблюдаемом эффекте уменьшения скорости полимеризации этилена в присутствии водорода.

Влияние соотношения $[H_2]/[C_2H_4]$ на молекулярно-массовые характеристики полиэтилена, полученного на катализаторах ТМК-М и ТМК-Н, и расчет константы скорости переноса цепи с водородом

В табл. 2 показано влияние концентрации водорода (мольное соотношение $[H_2]/[C_2H_4]$ в газовой фазе в реакторе при постоянной концентрации этилена) на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полиэтилена, полученного на титан-магниевого катализаторах ТМК-М и ТМК-Н.

В отсутствие водорода образуются полимеры с высокой молекулярной массой, которую трудно определить методом гель-проникающей хроматографии (табл. 2, опыты 1 и 5). В этом случае измеряли характеристическую вязкость получаемых полимеров и рассчитывали средневязкостную молекулярную массу M_n , близкую к величине M_w . Величины M_n в данных опытах рассчитывали по

Таблица 3. Константы скорости роста и переноса цепи водородом при полимеризации этилена на катализаторах ТМК-М и ТМК-Н

Опыт, №	Катализатор	k_{ir}^H/k_p	$k_p \times 10^{-3}$, л/моль с	k_{ir}^H , л/моль с
1	ТМК-М	0.036	10.2	370
2	ТМК-Н	0.017	11.9	200

Примечание. Зависимость для определения величины k_{ir}^H/k_p представлена на рис. 3.

формуле $M_n = M_\eta/D$, где D – полидисперсность в опытах с минимальным количеством водорода (опыты 2 и 6).

При полимеризации в отсутствие водорода величины M_η для полимера, полученного на катализаторе ТМК-М, в 1.5 раза ниже по сравнению с величиной M_η для полимера, полученного на катализаторе ТМК-Н. Введение водорода в обоих случаях влечет резкое снижение молекулярной массы полимеров.

Ранее было показано, что при полимеризации этилена на ТМК в присутствии водорода основной реакцией ограничения цепи является перенос цепи с водородом [32]. С учетом этих данных, известное выражение для степени полимеризации [33] можно преобразовать к следующему более простому виду:

$$\frac{1}{P_n} - \frac{1}{P_n^0} = \frac{k_{ir}^H [H_2]^m}{k_p [C_2H_4]}, \quad (2)$$

где $\overline{P_n}$ – среднечисловая степень полимеризации; $\overline{P_n^0}$ – среднечисловая степень полимеризации в опыте без водорода, рассчитанная по формуле $\overline{P_n^0} = M_\eta/(28D)$, где M_η – средневязкостная молекулярная масса, D – полидисперсность, полученная в опыте с минимальным количеством водорода (табл. 3, опыт 2); $[C_2H_4]$ и $[H_2]$ – значения концентрации этилена и водорода в гептане; k_{ir}^H и k_p – константы скорости переноса цепи с водородом и роста соответственно; m – порядок реакции переноса цепи с водородом, который, согласно литературным данным о полимеризации этилена с водородом, близок к единице [12, 18].

На рис. 3 приведена зависимость $(1/P_n - 1/P_n^0)$ от соотношения $[H_2]/[C_2H_4]$, построенная по данным о влиянии концентрации водорода на молекулярную массу полимеров, полученных на катализаторах ТМК-М и ТМК-Н (табл. 2). Из этой зависимости найдены k_{ir}^H/k_p (табл. 3). Используя величины константы скорости роста, полученные в опытах без водорода (10.2×10^3 и 11.9×10^3 л/моль с для катализаторов ТМК-М и ТМК-Н соответственно), были рассчитаны величины k_{ir}^H (табл. 3). Видно, что константа скорости переноса цепи с водородом для модифицированного катализатора ТМК-М (370 л/моль с) в 1.8 раза выше, чем величина k_{ir}^H для катализатора ТМК-Н (200 л/моль с), которая близка к величине k_{ir}^H , полученной в работе [17] для модельного катализатора ТМК-А с низким содержанием титана и не модифицированного этокси-группами (160 л/моль с).

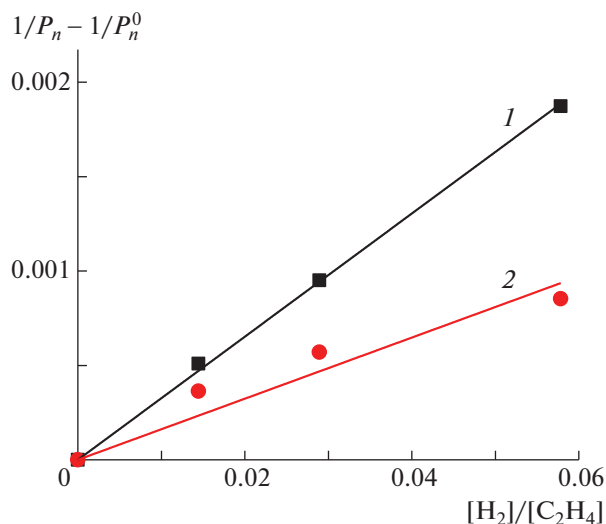


Рис. 3. Зависимость для определения величин k_{ir}^H/k_p для катализаторов ТМК-М (1) и ТМК-Н (2). $1/P_n - 1/P_n^0 = (k_{ir}^H/k_p) ([H_2]/[C_2H_4])$; $k_{ir}^H/k_p = 0.0357 \pm \pm 0.0002$ (1) и 0.017 ± 0.001 (2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены данные о влиянии водорода на число активных центров и константы скорости роста цепи при полимеризации этилена на высокоактивных титан-магниевых катализаторах ТМК-М и ТМК-Н, содержащих 1.0–1.7 мас. % Ti. Найдено, что снижение скорости полимеризации при вводе водорода в реакционную среду преимущественно связано с уменьшением числа активных центров. С этой точки зрения, катализаторы ТМК-М и ТМК-Н отличаются от ранее исследованных модельных катализаторов с низким содержанием титана (<0.1 мас. %), в которых понижение скорости полимеризации происходит в основном за счет рассчитываемой величины константы скорости роста.

Показано, что уменьшение величины C_p для катализатора ТМК-М происходит при вводе даже небольшого количества водорода (мольное соотношение в газовой фазе $[H_2]/[C_2H_4] = 0.25$), в то время как в случае катализатора ТМК-Н введение аналогичного количества водорода приводит к небольшому понижению величин C_p и k_p в равной степени, и только при мольном соотношении $[H_2]/[C_2H_4] = 1$ заметно понижение числа активных центров. Установлено, что уменьшение величины C_p при введении водорода в полимеризационную среду является обратимым процессом. Полученные данные могут быть объяснены с использованием схемы, включающей реакции образования гидридов титана в результате взаимодействия активных центров с водородом; взаимодействия гидридов титана с $AlEt_3$ с образованием молекул $AlEt_2H$ их обратимой адсорбцией как на активных центрах, так и на их предшественниках.

Авторы выражают благодарность М.П. Ваниной за анализ молекулярно-массовых характеристик образцов полимеров.

Работа выполнена в рамках Госзадания Института катализа Сибирского отделения РАН и частично поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Guastalla G., Giannini U.* // *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1983. V. 4. P. 519.
2. *Busico V., Cipullo R., Corradini P.* // *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1992. V. 13. P. 15.
3. *Chadwick J.C., Miedema A., Sudmeijer O.* // *Makromol. Chem.* 1994. V. 195. P. 167.
4. *Mori H., Tashino K., Terano M.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1995. V. 196. P. 651.
5. *Bukatov G.D., Goncharov V.S., Zakharov V.A.* // *Macromol. Chem.* 1986. V. 187. P. 1041.
6. *Bukatov G.D., Zakharov V.A.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2001. V. 202. P. 2003.
7. *Barabanov A.A., Bukatov G.D., Zakharov V.A., Semikolenova N.V., Mikenas T.B., Echevskaja L.G., Matsko M.A.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2006. V. 207. P. 1368.
8. *Barabanov A.A., Bukatov G.D., Zakharov V.A.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2008. V. 46. P. 6621.
9. *Barabanov A.A., Bukatov G.D., Zakharov V.A., Semikolenova N.V., Echevskaja L.G., Matsko M.A.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2008. V. 209. P. 2510.
10. *Albizzati E., Giannini U., Morini G., Galimberti M., Barrino I., Scardamaglia R.* // *Macromol. Symp.* 1995. V. 89. P. 73.
11. *Soares J.B.P., Hamielec A.E.* // *Polymer.* 1996. V. 37. P. 4607.
12. *Echevskaya L.G., Matsko M.A., Mikenas T.B., Nikitin V.E., Zakharov V.A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 102. P. 5436.
13. *Grievesson B.M.* // *Macromol. Chem.* 1965. V. 84. P. 93.
14. *Kissin Yu.V.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2001. V. 39. P. 1681.
15. *Kissin Yu.V., Rishina L.A.* // *Polymer Science A.* 2008. V. 50. № 11. P. 1101.
16. *Kissin Yu.V., Mink R.I., Nowlin T.E., Brandolini A.J.* // *Top. Catal.* 1999. V. 7. P. 69.
17. *Sukulova V.V., Barabanov A.A., Mikenas T.B., Matsko M.A., Zakharov V.A.* // *J. Mol. Catal.* 2018. V. 445. P. 299.
18. *Nikolaeva M.I., Mikenas T.B., Matsko M.A., Echevskaya L.G., Zakharov V.A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. V. 115. P. 2432.
19. *Zakharov V.A., Bukatov G.D., Barabanov A.A.* // *Macromol. Symp.* 2004. V. 213. P. 19.
20. *Barabanov A.A., Sukulova V.V., Matsko M.A., Zakharov V.A.* // *J. Mol. Catal. Chem.* 2015. V. 396. P. 328.
21. *Koshevoy E.I., Mikenas T.B., Zakharov V.A., Shubin A.A., Barabanov A.A.* // *J. Phys. Chem. C.* 2016. V. 120. P. 1121.
22. *Mikenas T.B., Koshevoy E.I., Cherepanova S.V., Zakharov V.A.* // *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* 2016. V. 54. P. 2545.
23. *Mikenas T.B., Koshevoy E.I., Zakharov V.A.* // *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* 2017, V. 55. P. 2298.
24. *Веселовская Е.И., Северова Н.Н., Дунтов Ф.И.* Сополимеры этилена. Москва: Химия, 1983. 1–224 р.
25. *Kissin Yu.V.* // *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* 2003. V. 41. P. 1745.
26. *Meshkova I.N., Ushakova T.M., Gul'tceva N.M.* // *Polymer Science A.* 2004. V. 46. № 12. P. 1213.

27. *Barabanov A.A., Zakharov V.A.* // Catal. Commun. 2014. V. 45. P. 79.
28. *Barabanov A.A., Bukatov G.D., Zakharov V.A., Semikolenova N.V., Echevskaja L.G., Matsko M.A.* // Macromol. Chem. Phys. 2005. V. 206. P. 2292.
29. *Barabanov A.A., Semikolenova N.V., Matsko M.A., Echevskaja L.G., Zakharov V.A.* // Polymer. 2010. V. 51. P. 3354.
30. *Barabanov A.A., Semikolenova N.V., Bukatov G.D., Matsko M.A., Zakharov V.A.* // J. Polym. Res. 2012. V. 19. № 11. P. 9998.
31. *Wilson T.P., Hurley C.P.* // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1963. V. 1. P. 281.
32. *Nikolaeva M.I., Mikenas T.B., Matsko M.A., Echevskaya L.G., Zakharov V.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 122. № 5. P. 3092.
33. *Natta G., Pasquon I.* // Adv. Catal. 1959. V. 11. P. 1.