

УДК 522.952.6+678.742.2

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО
КОМПОНЕНТА СМЕШАННОГО КАТАЛИЗАТОРА
НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ЭТИЛЕНА

О. А. Палеев, К. А. Кочешков, В. А. Каргин,
Т. И. Соголова, В. Ф. Бычкова

Уже отмечалось [1—3], что при полимеризации этилена при атмосферном давлении в растворителе путем варьирования металлоорганического компонента смешанного катализатора можно получить полимерные продукты, обладающие одинаковым молекулярным весом, но отличающиеся механическими свойствами. Следовательно, металлоорганический компонент катализатора играет далеко не последнюю роль в создании вторичных структур полимера, ответственных за его механические свойства [4—7].

Настоящая работа посвящена исследованию зависимости полимеризационного процесса и свойств полиэтилена от химического состава и степени дисперсированности металлоорганического компонента смешанного катализатора.

Литийорганические компоненты, использование которых в полимеризации этилена описано нами ранее [1], были получены как в алифатическом ряду (этиллитий, *n*-бутиллитий, *n*-амиллитий, *n*-додециллитий), так и в ароматическом ряду (фениллитий, *o*-, *m*- и *n*-толиллитий, *n*-бромфениллитий, *n*-хлорфениллитий). Первые были получены по известной реакции соответствующего галоидного алкила с металлическим литием. Все алифатические литийорганические соединения хорошо растворимы как в бензоле, так и *n*-гексане, т. е. близки к молекулярно-дисперсированному состоянию в растворителе. Вторые были получены аналогично, также по известной обменной реакции между галоидным арилом и алкиллитием [8]. Реакцию обмена проводили всегда в гексане или бензоле при помощи этиллития или *n*-бутиллития. Выпадавший ариллитий всегда тщательно отмывали изопентаном от следов алкиллития, высушивали в вакууме и анализировали. Колебания в содержании бромистого лития, являющегося обычной примесью, никак не отражались на параметрах дальнейших процессов. Это было дополнительно проверено сравнением с фениллитием, полученным по обменной реакции трифенилсульфурьмы и алкиллития и не содержащим галоидных солей лития.

Ароматические литийорганические соединения практически не растворимы в бензоле и гексане. Однако кристаллические образования несколько отличаются размерами и плотностью упаковки в зависимости от условий проведения обменной реакции.

Последующее приготовление смешанного катализатора во всех случаях проводили однотипно: насыщенный этиленом *n*-гексан; соотношение $RLi : TiCl_4$, равное 1:1; тщательное перемешивание; температура —60—70°. Алифатические литийорганические компоненты катализатора

брали в виде растворов, твердый нерастворимый ариллитий суспендировали в растворителе. Во всех случаях катализатор представлял собой хлопьевидный осадок, обладавший в активном состоянии красно-коричневым цветом. Таким образом, несмотря на применение растворимых компонентов катализатора (алкиллитий и четыреххлористый титан), в полимеризационной системе всегда существовали две гетерогенные фазы: жидкая (растворитель и растворенный в нем этилен) и твердая (взвесь катализатора). Степень взвешенности осадка катализатора в растворителе явно зависела от степени дисперсности литийорганического соединения.

В случае приготовления смешанных катализаторов на основе алифатических литийорганических компонентов поглощение этилена заканчивалось через один — полтора часа при выходе 3000—4000 г/г-экв металлоорганического соединения. Резко (в десять раз) замедляется поглощение этилена и падает выход (до 2500 г/г-экв) в том случае, если исходный металлоорганический компонент не растворим в гексане.

Следует ли приписать резкое замедление процесса полимеризации тому, что в одном случае с литием связан арильный радикал, а в другом случае алкильный? Или это может зависеть от физического состояния, например, от дисперсности металлоорганического компонента?

Ответ на этот вопрос в какой-то мере могут дать опыты, поставленные с одним и тем же ариллитием (именно фениллитием), но полученным в разных условиях образования твердой фазы компонента.

В условиях крайней реакционноспособности металлоорганических соединений лития трудно определить точно степень дисперсности, поэтому приходилось ограничиваться визуальной оценкой в микроскопе.

Исследование ИК-спектров образцов фениллития показало почти полную идентичность спектров. Только в области 900—1100 см⁻¹ наблюдается некоторое изменение интенсивностей полос, относимых обычно к деформационным колебаниям С—Н-связей в монозамещенных бензолах, в зависимости от метода получения. Хотя изменения в интенсивностях не очень велики, все же на основании этого можно предположить различие в плотности упаковки и построении кристаллов, по-разному ограничивающих движения С—Н-группы в молекуле.

Кристалл металлоорганического соединения реагирует с поверхности с четыреххлористым титаном. Одновременно с некоторым разрушением поверхности кристалла образуется каталитически активный экран, на котором начинается рост полимера, создавая уже второй экран — полимерный. Таким образом, значительная часть металлоорганического соединения исключается на неопределенное время. Естественно, развитость поверхности твердого металлоорганического соединения, а также плотность упаковки кристаллов играют значительную роль как в интенсивности процесса поглощения этилена, так и в конечном выходе полимера.

Фениллитий-I, приготовленный из бромбензола и *n*-бутиллития в гексане, представляет собой легкий мелкокристаллический порошок. При рассмотрении в микроскоп видно, что он состоит в основном из отдельных игловидных кристалликов длиной 0,05—0,1 мм и шириной 0,005—0,01 мм (рис. 1, а). Небольшая часть этих кристаллов хаотически собрана в более крупные рыхлые образования размером в среднем 0,2 × 0,2 мм, подобные кусочкам войлока. Катализатор, полученный из фениллития-I обычным путем, проявляет активность уже при —15°; максимальная активность по поглощению этилена наблюдается в интервале температур от 0 до 30°. Полимеризация практически полностью заканчивается за 10 час., выход полиэтилена составляет 2500 г/г-экв металлоорганического компонента катализатора (~30 г/г фениллития-I). Внешний вид чистого полимера — мелкий белоснежный порошок со средним диаметром гранул 0,06—0,08 мм (рис. 1, б).

Фениллитий-II, приготовленный из бромбензола и *n*-бутиллития в бензоле, очень похож на фениллитий-I, но это несколько более структуриро-

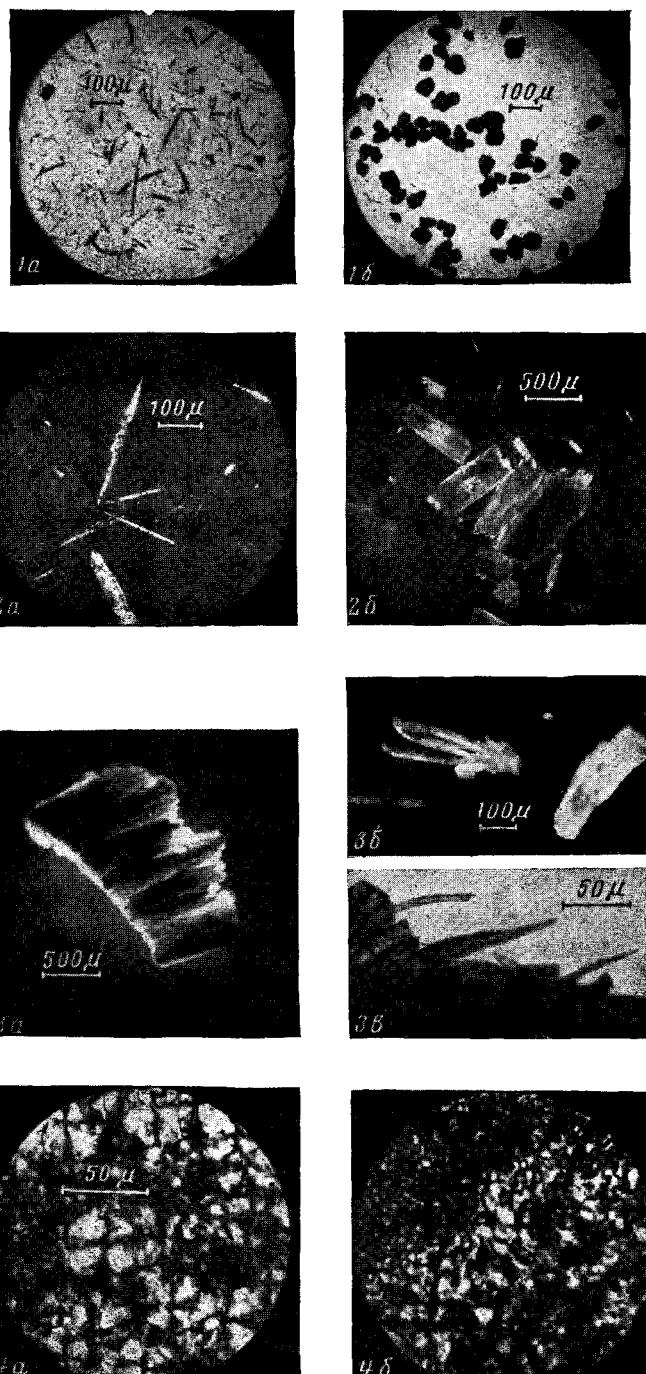


Рис. 1. а — Кристаллы фениллития — I; б — полиэтилен, полученный на катализаторе фениллитий-I — $TiCl_4$

Рис. 2. Кристаллы фениллития-IV:

а — иглы; б — макрообразования

Рис. 3. Полиэтилен, полученный на катализаторе фениллитий-IV — $TiCl_4$:

а — макрогранула; б — нити; в — крупные фибриллы

Рис. 4. Структуры полиэтилена, полученного на катализаторах:

а — фениллитий-I — $TiCl_4$; б — фениллитий-IV — $TiCl_4$

ванный, рыхлый, мелкоизернистый порошок. Течение полимеризации аналогично предыдущему. Выход полиэтилена понижается до 1700 г/г-экв (~ 19 г/г фениллития-II). Полимер — белоснежный порошок со средним диаметром гранул 0,10—0,15 мм.

Фениллитий-III, приготовленный из бромбензола и этиллития в гексане, — плотные, но мелкие кристаллы. Полимеризационный процесс начинается при 5—10°, наиболее активен при 20—30°; время полимеризации ~ 10 час. Выход полиэтилена 480 г/г-экв ($\sim 6,5$ г/г фениллития-III).

Свойства полиэтилена

Катализатор	выход, г/г-моль	Полиэтилен									
		начальный сдвиг $\kappa T/\text{см}^2$			прочность при разрыве, $\kappa T/\text{см}^2$			удлинение, %			
		20°	60°	100°	20°	60°	100°	20°	60°	100°	
I	2500	220	100	35	350	275	135	800	1600	2300	
II	1700	215	100	35	350	315	215	800	1800	2200	
III	480	230	100	40	330	285	140	600	1600	2250	
IV	410	230	102	35	310	270	130	650	1700	2200	

Полимер — мелкий белоснежный порошок. При рассмотрении в микроскоп гранулы полимера похожи на цилиндрики, набранные из образований, параллельных его оси. Средние размеры гранул: длина порядка 0,10—0,15 мм, диаметр 0,05—0,08 мм.

Фениллитий-IV был получен из бромбензола и этиллития в бензоле. С точки зрения параметров полимеризационного процесса (начало полимеризации ~ 10 °, наиболее активное поглощение этилена при 20—30°, время полимеризации 10 час.) и выхода полимера этилена (410 г/г-экв или 4,7 г/г фениллития-IV) он мало отличается от фениллития-III, за исключением некоторого уменьшения активности; однако он интересен с точки зрения внешней формы литийорганического компонента и полученного при его участии полимера.

Фениллитий-IV — длинные (до 1—1,5 мм) игольчатые кристаллы толщиной $\sim 0,01$ мм (10 μ). Эти иглы, как правило, складываются параллельно в крупные кристаллы, достигающие 3—4 мм длины и 0,5—1 мм толщины (рис. 2). Полимер представляет собой гранулы, составленные из большого количества параллельных ниточек (рис. 3, а). Гранулы имеют размеры порядка 1,5—2 мм в длину (измерение параллельно оси расположения ниточек) и до 2,5—3 мм в ширину.

Механически гранулы могут быть разделены на отдельные составные ниточки длиной 0,3—0,5 мм, толщиной $\sim 0,03$ мм (30 μ) (рис. 3, б). При рассмотрении ниточек в микроскоп выявляется, что они сами составлены из образований, подобных крупным фибрillам, величиной в среднем $8—10 \mu \times 80—100 \mu$ (рис. 3, в), которые дают четкое гашение в поляризованном свете и слабо закручены в виде спирали. Угол закручивания не является характерным, хотя и достигает иногда 90—135°. Эти «крупные фибрillы» в свою очередь сложены как бы из кирпичиков — более мелких фибрill такого же типа размером порядка $2—3 \mu \times 25—30 \mu$. Эти последние были найдены также и в образцах полиэтилена, полученных со всеми фениллитиевыми катализаторами. Таким образом, полимерные образования отражают в какой-то мере форму нерастворимых кристаллитов металлоорганического компонента катализатора.

Интересно отметить, что для полимеров этилена, полученных на фениллитиевых катализаторах, как молекулярные веса (250—300 тыс.), так и механические свойства мало отличаются друг от друга (см. таблицу).

При кристаллизации из расплава структуры образцов полиэтилена, рассматриваемые в микроскоп, являются кольцевыми сферолитами. Са-

мые крупные сферолиты дает полиэтилен, полученный на катализаторе с использованием фениллития-I (рис. 4, а), самые мелкие — с применением фениллития-IV (рис. 4, б). Однако отношение их величин не больше 1,6 : 1 соответственно. Следовательно, такая разница в размере однотипных сферолитов полимера, по крайней мере на материале наших опытов, не является определяющей для механических свойств полимера.

Как отмечалось нами ранее [1—3], при варьировании радикалов или металла металлоорганического компонента катализатора, при соблюдении одинаковых условий приготовления смешанного катализатора (отношение $TiCl_4 : Me - C = 1 : 1$, растворитель *n*-гексан) образцы нолиэтилена обладают различными механическими свойствами.

В заключение авторы приносят глубокую благодарность Т. В. Талалаевой и А. Н. Родионову за ценные советы и помощь в работе.

Выходы

1. Полимеризационный процесс зависит не только от химического характера, но и от степени дисперсированности металлоорганического компонента (и тем самым катализатора).

2. Механические свойства полимера зависят только от химического состава катализатора.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
28 XII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Коцешков, В. А. Карагин, Т. В. Талалаева, Т. И. Соголова, О. А. Палеев, Высокомолек. соед., 4, 152, 1959.
2. К. А. Коцешков, В. А. Карагин, Н. И. Шевердина, Т. И. Соголова, И. Е. Палеева, О. А. Палеев, Высокомолек. соед., 5, 846, 1963.
3. К. А. Коцешков, В. А. Каруин, О. А. Палеев, Н. И. Шевердина, Т. И. Соголова, Л. В. Абрамова, Сб. Карбоцепные высокомолек. соед., Изд. Наука, 1963, стр. 231.
4. В. А. Карагин, Современные проблемы науки о полимерах, Стенограммы лекций по спецкурсу, Изд. МГУ, 1962.
5. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Докл. АН СССР, 142, 844, 1962.
6. Г. Ш. Талипов, Диссертация, М., 1962.
7. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед. 6, 165, 169, 1964.
8. К. А. Коцешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений лития, натрия, калия, рубидия и цезия, Изд. АН СССР, 1949.

EFFECT OF THE DISPERSITY OF THE ORGANOMETALLIC COMPONENT OF A MIXED CATALYST ON THE POLYMERIZATION OF ETHYLENE

O. A. Palcev, K. A. Kocheshkov, V. A. Kargin, T. I. Sogolova,
V. F. Blchkova

Summary

The dependence of the polymerization of ethylene and the properties of the polymer on the dispersity of the organometallic component of the mixed catalyst has been investigated. The solid organometallic component C_6H_5Li of varying dispersity was prepared by double decomposition of C_6H_5Br and $AlkLi$ in various media. The dispersity was estimated by visual observation in the microscope and also by comparing the IR absorption spectra of the pure crystalline compounds. The rate of ethylene absorption and the yield have been shown to be directly related to the dispersity of the organometallic compound in the medium. The mechanical properties of polyethylene did not depend on the dispersity of the catalyst component, but did depend on the chemical composition of the catalyst.