

УДК 678.01 : 53+678.742

**О МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСАХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВАХ ПОЛИЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО НА СИСТЕМЕ  
 $(C_2H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$**

**Г. П. Белов, Л. Н. Распопов, А. П. Лисицкая,  
В. И. Цветкова, Н. М. Чирков**

Несмотря на то что о возможности синтеза полиэтилена на гомогенной катализитической системе  $(C_2H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$  известно с 1957 г., в литературе имеется сравнительно мало данных о влиянии условий полимеризации на молекулярный вес образующегося полимера и его физико-механические свойства. В ряде случаев сведения [1, 2] относятся к полимеру, полученному в условиях, когда скорость полимеризации изменялась во времени. Нами было показано, что при проведении полимеризации этилена в среде 1,2-дихлорэтана [3, 4] и хлористого этила при определенных условиях скорость сохраняется постоянной в течение нескольких часов.

В данной работе исследовалось влияние различных факторов: концентрации мономера и катализаторов, температуры, кислорода и воды, содержащихся в этилене, на молекулярный вес полиэтилена, приготовленного в среде хлористого этила, а также рассматриваются некоторые физико-механические свойства полимера.

**Методика эксперимента**

Образцы полиэтилена, использованные в этой работе, были получены по методике, описанной ранее [5]. Измерение характеристической вязкости проводили в тетралине при  $130^\circ$ . Молекулярный вес рассчитывали по формуле Танга [6]

$$[\eta] = 5,1 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,725}.$$

Для проведения физико-механических испытаний образцы готовили прессованием при  $180^\circ$  и давлении  $50 \text{ кг}/\text{см}^2$ , охлаждали со скоростью  $1-2 \text{ град}/\text{мин}$  и подвергали одноосному растяжению со скоростью нижнего зажима  $100 \text{ мм}/\text{мин}$ . Размеры рабочего участка образца —  $15 \times 2,2 \times (0,2-0,4) \text{ мм}$ .

**Экспериментальные результаты и их обсуждение**

**Влияние условий полимеризации на молекулярный вес полимера.** Влияние концентрации мономера. На рис. 1 представлена зависимость средневязкостного молекулярного веса полиэтилена от давления мономера при различных концентрациях катализаторов. Так же, как и в случае использования в качестве растворителя 1,2-дихлорэтана [4], повышение давления приводит к резкому возрастанию молекулярного веса, причем эта зависимость в изученном интервале давлений и концентраций

катализаторов носит линейный характер. Это значит, что если при исследованных условиях и есть реакции обрыва или передачи цепи мономером, то роль их очень мала. Таким образом, при полимеризации этилена на растворимой системе  $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$  в среде хлористого этила можно в широких пределах регулировать молекулярный вес полимера путем изменения концентрации этилена в зоне реакции.

Эта особенность данной катализитической системы выгодно отличает ее от катализаторов Циглера — Натта, таких как  $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$  и т. п., для которых при давлениях мономера, превышающих 0,5—1,0 ат, молекулярный вес практически не зависит от давления, что указывает на преобладающую роль реакции обрыва (или передачи) полимерной цепи мономером [7].

Влияние концентрации компонент катализатора. На рис. 2 представлена зависимость средневязкостного молекулярного веса полимера от концентрации катализаторов. Как видно из рисунка, при изменении концентрации  $Al(C_2H_5)_2Cl$  от  $2 \cdot 10^{-3}$  до  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л молекулярный вес полимера понижается с 91 000 до 46 000. Молекулярный вес уменьшается также и в том случае, когда повышается концентрация компонент катализатора при сохранении постоянного молярного отношения (рис. 2, б, кривая 1), а также, когда увеличивается только концентрация  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  (рис. 2, б, кривая 2).

Наблюдающиеся зависимости молекулярного веса от начальных концентраций катализаторов свидетельствуют об участии в реакциях обрыва полимерной цепи титановой и алюминиевой компонент. Таким образом,

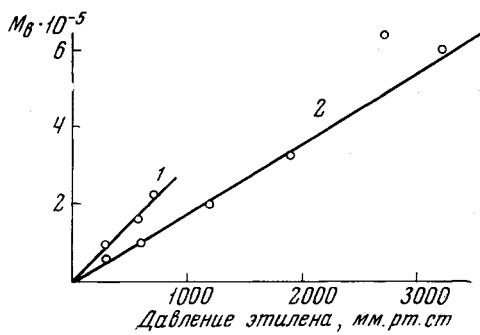


Рис. 1. Зависимость молекулярного веса полизтилена от давления:  
1 —  $20^\circ, (C_5H_5)_2TiCl_2 = 0,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $Al(C_2H_5)_2Cl = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 2 —  $20^\circ, (C_5H_5)_2TiCl_2 = 0,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $Al(C_2H_5)_2Cl = 3 \cdot 10^{-3}$  моль/л

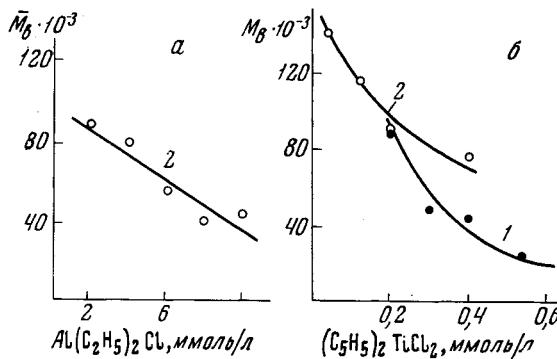


Рис. 2. Зависимость средневязкостного молекулярного веса от начальных концентраций компонент катализатора:

$20^\circ, P_{C_2H_4} = 230$  мм рт. ст.; а —  $(C_5H_5)_2TiCl_2 = 0,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л; б: 1 —  $Al(C_2H_5)_2Cl : (C_5H_5)_2TiCl_2 = 10$ , 2 —  $Al(C_2H_5)_2Cl = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л

возможно получение полизтилена требуемого молекулярного веса не только посредством изменения концентрации мономера, но и изменением исходных концентраций компонент катализатора.

**Влияние температуры.** С повышением температуры полимеризации при  $P_{C_2H_4} = \text{const}$  от 10 до 40° молекулярный вес полиэтилена уменьшается соответственно с 211 000 до 35 000. Зависимость средневязкостного молекулярного веса от температуры в координатах  $\lg M_e - 1/T$  представлена на рис. 3. Изменение средневязкостного молекулярного веса с температурой при  $P_{C_2H_4} = \text{const}$  удовлетворительно описывается экспоненциальной зависимостью  $M_e = 3,71 \cdot 10^{-3} \cdot e^{10000/RT}$ .

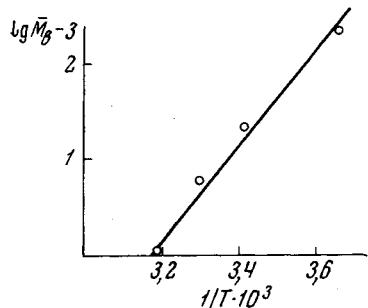


Рис. 3. Зависимость средневязкостного молекулярного веса полиэтилена от температуры:  $P_{C_2H_4} = 230 \text{ мм рт. ст.}$ ,  $(C_5H_5)_2TiCl_2 = 0.2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ,  $Al(C_2H_5)_2Cl = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

В связи с тем, что опыты при различных температурах проводились при одном и том же давлении этилена (230 мм рт. ст.), наблюдаемое уменьшение молекулярного веса с повышением температуры обусловлено в некоторой степени и понижением концентрации мономера в зоне реакции.

**Влияние примесей кислорода и воды в этилене.** Изменение содержания кислорода в этилене от 100 до 1490 ррм., как уже отмечалось, приводит к резкому изменению характера кинетических кривых полимеризации. Вместе с тем заметно изменяется и молекулярный вес образующегося полиэтилена (см. ниже):

Концентрация кислорода, ррм.	100	200	560	690	1490
Характеристическая вязкость, дл/г	1,69	1,63	1,50	1,32	1,10
Молекулярный вес	83 000	68 300	61 500	46 900	40 700

П р и м е ч а н и е. 20°,  $(C_5H_5)_2TiCl_2 = 0.3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ,  $Al/Ti = 10$ .  $P_{C_2H_4} = 230 \text{ мм рт. ст.}$

В исследованных нами условиях увеличение содержания кислорода в указанных выше пределах приводит к понижению молекулярного веса полимера с 83 000 до 40 000.

Изменение содержания воды в этилене также оказывается на величине характеристической вязкости полимера. Ниже приведены значения характеристической вязкости продукта при использовании этилена, содержащего 10, 63 и 620 ррм. воды, что соответствует точке росы  $-60$ ,  $-46$  и  $-25$ °. Как видно, увеличение содержания воды в указанных пределах приводит к понижению характеристической вязкости с 2.3 до 1,0 дл/г:

Концентрация воды, ррм.	10	63	620
Характеристическая вязкость, дл/г	2,3	1,9	1,0

П р и м е ч а н и е. 20°,  $(C_5H_5)_2TiCl_2 = 0.2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ,  $Al/Ti = 10$ ,  $P_{C_2H_4} = 230 \text{ мм рт. ст.}$

**Физико-механические свойства.** В работе [8] рассматривалось влияние молекулярного веса, степени кристалличности, условий кристаллизации и температуры деформации на некоторые физико-механические свойства полиэтилена, полученного на растворимых катализаторах (ПЭРК) в среде 1,2-дихлорэтана. Ранее [9] отмечалось, что замена 1,2-дихлорэтана на хлористый этил не приводит к заметным изменениям свойств полимеров с  $[\eta] = 3-4 \text{ дл/г}$ .

В этой работе исследовался ПЭРК, полученный в среде хлористого этила, характеризующийся широким диапазоном  $[\eta]$ : от 0,87 до 8,25 дл/г.

На рис. 4 приведены кривые растяжения образцов ПЭРК с разными  $[\eta]$ . Образцы ПЭРК с  $[\eta] < 1,10 \text{ дл/г}$  являются хрупкими и разруша-

ются или до  $\sigma_t$  ( $[\eta] = 0,87$  и  $1,06 \text{ дл/г}$ ), или в момент образования шейки ( $[\eta] = 1,40 \text{ дл/г}$ ). Дальнейшее увеличение  $[\eta]$  приводит к уменьшению протяженности участка кривой растяжения, соответствующего росту шейки, что обеспечивает сдвиг всех кривых растяжения в сторону меньших деформаций. При  $[\eta] \geq 8,0 \text{ дл/г}$  пик на кривой растяжения исчезает и образец деформируется без четкого образования характерной для кристаллических полимеров шейки.

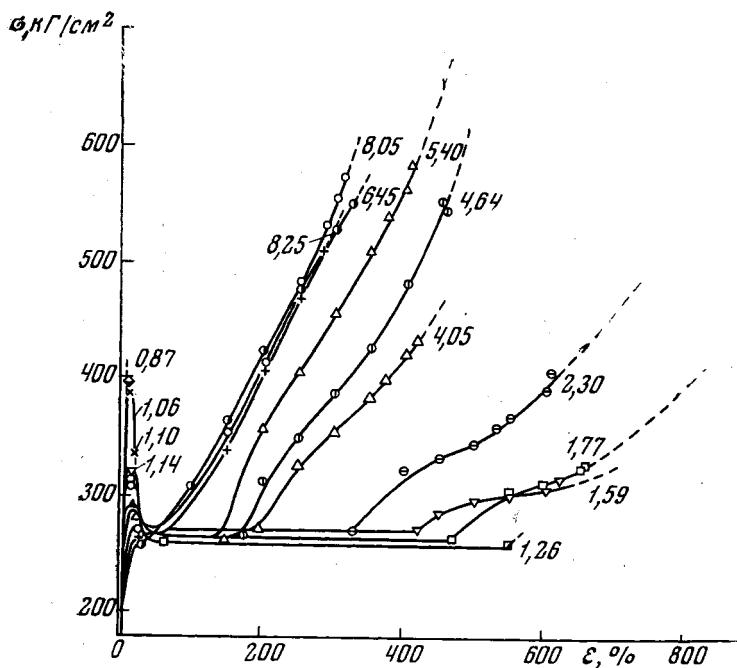


Рис. 4. Кривые растяжения полиэтилена с различными величинами характеристической вязкости

Числа на кривых —  $[\eta]$ ,  $\text{дл/г}$ . Пунктиром показана максимальная протяженность кривых растяжения

На рис. 5, *a* приведены зависимости изотропного предела текучести ( $\sigma_t$ ) и напряжения рекристаллизации ( $\sigma_{\text{рекр}}$ ) от величины  $[\eta]$ . В области низких вязкостей реализуется более высокая кристалличность, достигающая 85—90%, что обеспечивает высокие значения  $\sigma_t$ . При низких значениях  $[\eta]$  увеличение  $[\eta]$  приводит к резкому уменьшению  $\sigma_t$ . Так, при увеличении  $[\eta]$  от 0,87 до  $1,10 \text{ дл/г}$   $\sigma_t$  падает с  $400$  до  $330 \text{ кГ/см}^2$ . Дальнейший рост  $[\eta]$  до  $8,25 \text{ дл/г}$  дает плавное уменьшение  $\sigma_t$ , и при  $[\eta] \geq 8 \text{ дл/г}$   $\sigma_t \approx \sigma_{\text{рекр}}$ .

Условная разрывная прочность ( $\sigma_p$ ) весьма своеобразно изменяется с увеличением  $[\eta]$  образцов (рис. 5, *b*). При  $[\eta] < 0,9 \text{ дл/г}$   $\sigma_p$  возрастает с повышением  $[\eta]$  (область хрупкого разрушения) и при  $[\eta] = 0,9 \text{ дл/г}$  достигает значения  $\sigma_p = 400 \text{ кГ/см}^2$ . В интервале  $[\eta]$  от  $0,9$  до  $1,1 \text{ дл/г}$   $\sigma_p = \sigma_t$ . Вблизи  $[\eta] = 1,26 \text{ дл/г}$  образцы ПЭРК уже способны развивать большие деформации (больше 500—650%), однако их разрушение происходит в конце формирования шейки, в момент выхода на третий участок кривой растяжения, когда наступает ориентация полностью перешедшего в шейку образца, т. е. реализуется равенство  $\sigma_t = \sigma_{\text{рекр}}$ . Можно видеть, что это равенство наблюдается в очень узком интервале  $[\eta]$ . У образцов с  $[\eta] = 1,26 \text{ дл/г}$   $\sigma_p$  принимает минимальное значение, равное  $260 \text{ кГ/см}^2$ , затем монотонно возрастает до плато на уровне  $570$ — $600 \text{ кГ/см}^2$  ( $[\eta] >$

$> 5 \text{ дл/г}$ ). Аналогичная зависимость была получена для «дихлорэтановых» ПЭРК в области  $[\eta] = 1,3-7,8 \text{ дл/г}$ . Истинная прочность  $\sigma_p$  возрастает с увеличением  $[\eta]$  и достигает максимального значения  $\approx 30 \text{ кГ/мм}^2$  при  $[\eta] = 3-4 \text{ дл/г}$ , затем снижается до  $20 \text{ кГ/мм}^2$ .

Из рис. 5, *a*, где приведены зависимости деформационных характеристик ПЭРК (разрывного удлинения ( $\varepsilon_p$ ) и протяженности шейки ( $S$ ) от  $[\eta]$  видно, что  $\varepsilon_p$  от практически нулевого при  $[\eta] < 1,0 \text{ дл/г}$  возрастает до максимального значения в области  $[\eta] 1,5 \text{ дл/г}$ , затем снижается до 300% при  $[\eta] = 8,25 \text{ дл/г}$ . Наблюдавшаяся зависимость аналогична для «дихлорэтанового» ПЭРК, однако при одинаковых значениях  $[\eta]$   $\varepsilon_p$  в последнем случае несколько выше. Уменьшение  $\varepsilon_p$  с увеличением  $[\eta]$  отмечено в работе Вильямсона с сотр. [10] для фракций циглеровского и филлиповского полиэтилена, имевших узкое молекулярно-весовое распределение ( $M_w/M_n = 1,1-1,3$ ).

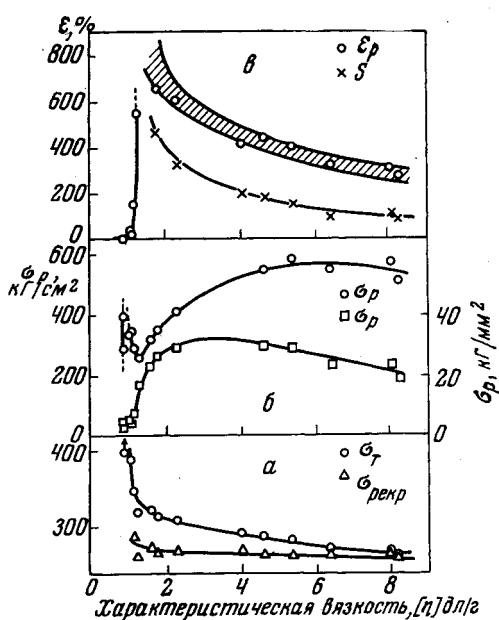


Рис. 5. Зависимость некоторых физико-механических показателей от характеристической вязкости:

*a* — предел текучести  $\sigma_t$  и напряжение рекристаллизации  $\sigma_{rek}$ , *б* — условная  $\sigma_p$  и истинная  $\sigma_p$  разрывные прочности, *в* — разрывное удлинение  $\varepsilon_p$  и протяженность шейки  $S$

следованных нами образцов  $S$  при комнатной температуре появляется у образцов начиная с  $[\eta] = 1,26 \text{ дл/г}$  и приобретает высокие значения — 500—550%. Дальнейшее увеличение  $[\eta]$  приводит к уменьшению ориентационных возможностей ПЭРК при таких условиях деформации (вытяжки) с точки зрения получения высоких прочностей в ориентированном состоянии.

## Выводы

1. Установлено, что молекулярный вес полиэтилена можно легко регулировать путем изменения температуры, давления этилена, концентрации катализаторов и добавками кислорода и воды в этилен. Резкое возрастание молекулярного веса при повышении давления показывает, что при исследованных условиях реакции обрыва или передачи цепи мономером не играют сколько-нибудь существенной роли.

2. Установлена связь некоторых физико-механических свойств полиэтилена с характеристической вязкостью.

3. Найдено, что разрывное удлинение и протяженность шейки уменьшаются с увеличением характеристической вязкости, причем разрывное удлинение проходит через максимум в области  $[\eta] = 1,5 \text{ дл/г}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. I. C. W. Chien, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 86, 1959.
  2. D. S. Breslow, N. R. Newburg, Rubber and Plast. Age, **41**, 155, 1960.
  3. Э. А. Фушман, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, **164**, 1085, 1965.
  4. Х.-М. А. Брикенштейн, М. П. Герасина, Э. А. Фушман, С. П. Уткин, Л. Н. Распопов, Н. М. Чирков, В. И. Цветкова, Пласт. массы, 1966, № 10, 3.
  5. И. Н. Мешкова, Г. П. Белов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Пласт. массы, 1963, № 7, 9.
  6. L. H. Tung, J. Polymer Sci., **24**, 333, 1957.
  7. И. Н. Мешкова, Диссертация, 1963.
  8. Л. Н. Распопов, И. Н. Мусаелян, Н. М. Чирков, И. В. Еремина, Высокомолек. соед., **7**, 1301, 1965.
  9. Н. М. Чирков, Э. А. Фушман, В. И. Цветкова, Л. Н. Распопов, Авт. свидетельство № 146939, 1961; Бюлл. изобретений, 1965, № 3, 134.
  10. G. R. Williamson, B. Wright, R. N. Haward, J. Appl. Chem., **14**, 131, 1964.
- 

## ABOUT THE MOLECULAR WEIGHT AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE OBTAINED ON SYSTEM $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$

*G. P. Belov, L. N. Raspopov, A. P. Lisitskaya,  
V. I. Tsvetkova, N. M. Chirkov*

### Summary

It was studied the effect of monomer and catalyst concentrations, temperature, oxygen and water in ethylene on the molecular weight of polyethylene obtained on system  $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$  in ethyl chloride medium. The molecular weight was shown to be easily regulated by variation of temperature, hylene pressure, catalyst concentration and by addition of small quantities of oxygen or water into ethylene. The observed linear dependence of molecular weight on ethylene pressure said that at the conditions of the experiments the reaction of termination and transfer through monomer did not play significant role. It was also studied the dependance of fluidity limit  $\sigma_T$  recrystallization strain  $\sigma_{recr}$ , conditional  $\sigma_p$  and true  $\sigma_p'$  tensile strength ultimate elongation  $\varepsilon_p$  and the length of the neck on the polyethylene intrinsic viscosity. It was found that ultimate elongation and length of the neck decrease with intrinsic viscosity the ultimate elongation being carried through maximum at  $[\eta] = 1.5 \text{ dl/g}$ .