

УДК 678.742:678.01:53

**МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА,
ПОЛУЧЕННОГО НА РАСТВОРИМОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ
(C₅H₅)₂TiCl₂ — Al(C₂H₅)₂Cl В СРЕДЕ ХЛОРИСТОГО ЭТИЛА**

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

Полимеризация этилена на растворимой каталитической системе (C₅H₅)₂TiCl₂ — AlR₂Cl (где R = CH₃ или C₂H₅) была предметом исследования ряда авторов [1—5]. В этих работах в качестве растворителей использовались неполярные жидкости (например, гептан, бензол). Недавно показано [6], что при проведении синтеза полиэтилена в среде полярных растворителей (типа хлористого этила, 1,2-дихлорэтана) скорость полимеризации сохраняется постоянной в течение длительного времени, тогда как в неполярных растворителях высокая в начальный момент скорость быстро падает практически до нуля, вследствие дезактивации каталитической системы.

При полимеризации этилена на системе (C₅H₅)₂TiCl₂ — Al(C₂H₅)₂Cl, характеризующейся высокой степенью однотипности активных центров в среде, в которой сохраняются постоянными все основные параметры, определяющие скорость и свойства синтезируемого полимера, можно было ожидать образования полиэтилена с весьма узким молекулярновесовым распределением (МВР). Подобные соображения высказаны ранее [7] на основании того факта, что полиэтилен, полученный на данной каталитической системе, характеризовался значительно более высокими физико-механическими свойствами по сравнению с образцами полиэтилена других типов. При исследовании МВР полиэтилена, приготовленного в разных растворителях (бензол, 1,2-дихлорэтан и хлористый этил), установлено [8], что в случае использования полярных растворителей образуется полиэтилен, имеющий бимодальное МВР.

В этой работе изучали влияние концентрации катализатора и мономера на МВР полиэтилена, приготовленного на растворимой каталитической системе (C₅H₅)₂TiCl₂ — Al(C₂H₅)₂Cl в среде хлористого этила.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации этилена при различных концентрациях компонентов катализатора. Как видно из рис. 1, во всех случаях реакция полимеризации протекает с постоянной скоростью; спад скорости обусловлен израсходованием Al-органического соединения. По этой причине при малых мольных отношениях Al : Ti (см. рис. 1, а, кривая 1) не наблюдается установления стационарной скорости полимеризации. Величина стационарной скорости изменяется антибатно с концентрацией компонентов катализатора. Скорость полимеризации возрастает с уменьшением концентрации каждого из компонентов при сохранении постоянства концентрации второго компонента, и с уменьшением общей концентрации при сохранении мольного отношения Al(C₂H₅)₂Cl : (C₅H₅)₂TiCl₂ = const. Так при концентрации Al(C₂H₅)₂Cl = 2 ·

$\cdot 10^{-3}$ моль/л ($Al : Ti = 10$) скорость полимеризации равна $0,36$ г/л·мин, и реакция заканчивается через два часа, тогда как при повышении концентрации $Al(C_2H_5)_2Cl$ и $(C_5H_5)_2TiCl_2$ в 2,7 раза процесс полимеризации продолжается свыше 6,5 час. со скоростью $0,185$ г/л·мин (рис. 1, в, кривые 1 и 3). Для исследования влияния концентрации катализатора на характер МВР были выбраны полимеры, кинетические кривые полимеризации для которых представлены на рис. 1 (кривые 3 и 5 на рис. 1, а и кривые 3 на рис. 1, б, в). В дальнейшем эти полимеры будут обозначаться как А, Б, В, Г соответственно. Имеющиеся в литературе

данные по МВР полиэтилена относятся к полимерам, полученным на гетерогенных комплексных катализаторах. Исключение составляет работа [9], в которой приводится одна кривая МВР полиэтилена, полученного на гомогенной системе $AlCl_3 - VCl_4 - Sn(C_6H_5)_4$. Для полиэтилена, синтезированного на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(CH_3)_2Cl$ было оценено лишь отношение $\bar{M}_w : \bar{M}_n$ и совершенно не показан характер распределения по молекулярным весам [10].

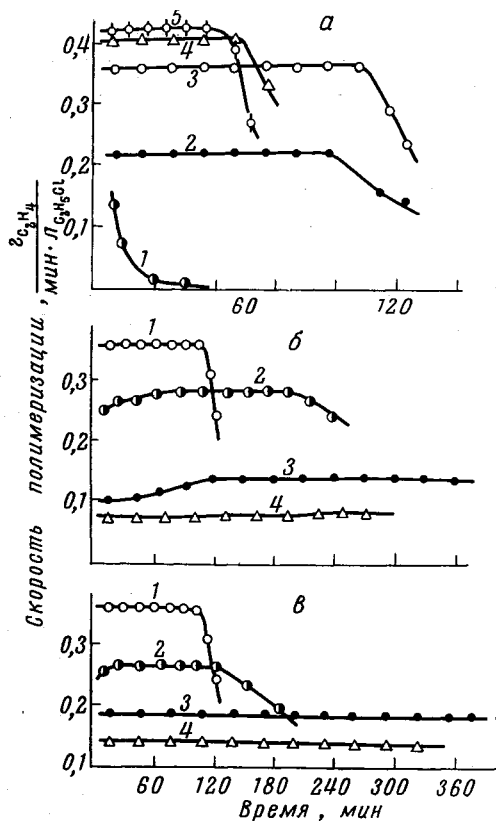


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации этилена при различных концентрациях катализатора (условия полимеризации: температура 20° ; давление этилена — 230 мм): а — $[Al(C_2H_5)_2Cl] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[(C_5H_5)_2TiCl_2] \cdot 10^3$ моль/л: 1 — 0,8; 2 — 0,4; 3 — 0,2; 4 — 0,12; 5 — 0,035; б — $[(C_5H_5)_2TiCl_2] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[Al \cdot (C_2H_5)_2Cl] \cdot 10^3$ моль/л: 1 — 0,2; 2 — 4,0; 3 — 6,0; 4 — 8,0; в — $Al(C_2H_5)_2Cl : (C_5H_5)_2TiCl_2 = 10$; $[(C_5H_5)_2TiCl_2] \cdot 10^3$ моль/л: 1 — 0,2; 2 — 0,3; 3 — 0,54; 4 — 0,6

При изучении МВР полиэтилена, полученного в среде хлористого этила, мы нашли, что также как и при использовании в качестве растворителя 1,2-дихлорэтана [8], полимер характеризуется бимодальным МВР, которое, по-видимому, является следствием существования двух видов активных

Влияние концентрации катализатора на образование полимерных цепей и отношение \bar{M}_w / \bar{M}_n

Тип полиэтилена	Концентрация компонентов катализатора, моль/л			Весовая доля полимера, приходящаяся на 1-й максимум, %	Число полимерных цепей на моль $(C_5H_5)_2TiCl_2$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
	$(C_5H_5)_2TiCl_2$	$Al(C_2H_5)_2Cl$	$Al(C_2H_5)_2Cl$			
ПЭ Б А Г	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	—	24	6,8	1,54
	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	—	45	3,4	1,7
	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	—	61	—	3,56
Из работы [10] То же	$2 \cdot 10^{-3}$	—	$5 \cdot 10^{-3}$	—	1,0	4,5
	$1 \cdot 10^{-3}$	—	$5 \cdot 10^{-3}$	—	3,0	2,5

центров, резко различающихся по константам роста и обрыва цепи. На рис. 2 и 3 представлены интегральные и дифференциальные кривые МВР этих полимеров. Из рис. 2 и 3 видно, что в изученном интервале концентраций катализатора и мономера дифференциальные кривые МВР имеют два четко выраженных максимума, соотношение которых несколько меняется при изменении условий полимеризации. Например, весовая доля полимера, относящаяся к первому максимуму, понижается с 61 до 24% при уменьшении концентрации $(C_2H_5)_2TiCl_2$ соответственно от $5,4 \cdot 10^{-4}$ до $3,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Повышение концентрации только одного из компонентов каталитической системы при сохранении постоянства концентрации второго компонента приводит к сближению максимумов на дифференциальной кривой МВР (рис. 2, а и 2, б). Пропорциональное увеличение концентраций обоих компонент системы (когда отношение $Al(C_2H_5)_2Cl : (C_5H_5)_2TiCl_2 = const$), не влияя практически на положение максимумов относительно друг друга, вызывает сдвиг кривой распределения в область меньших молекулярных весов (рис. 2, в).

С повышением концентрации катализатора, как мы видели выше, уменьшается величина стационарной скорости полимеризации и увеличивается длительность самого процесса. Ширина МВР, оцениваемая по отношению \bar{M}_w / \bar{M}_n , также претерпевает изменения: чем больше концентрация катализатора, тем больше величина этого отношения (см. таблицу).

С уменьшением концентрации $(C_5H_5)_2TiCl_2$ при $Al(C_2H_5)_2 \cdot Cl = const$ увеличивается число полимерных цепей, образующихся в расчете на один моль $(C_5H_5)_2TiCl_2$, которое при высоких мольных отношениях $Al(C_2H_5)_2Cl : (C_5H_5)_2TiCl_2$ достигало в наших случаях семи. Шьен [10] также наблюдал рост числа полимерных цепей в расчете на моль $(C_5H_5)_2TiCl_2$ при повышении мольного отношения $Al(C_2H_5)_2Cl : (C_2H_5)_2TiCl_2$.

Ширина МВР сравнительно мало зависит от концентрации катализатора и мономера. При увеличении концентрации $(C_5H_5)_2TiCl_2$ от $2 \cdot 10^{-4}$ до $5,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л при сохранении $Al(C_2H_5)_2Cl : (C_5H_5)_2TiCl_2 = 10$ значение \bar{M}_w / \bar{M}_n возрастает с 1,7 до 3,6. На рис. 3 приведены кривые МВР для полимеров, полученных при давлениях этилена 230, 1920 и 3050 мм. Отношение средневесового к среднечисловому молекулярному весу в этом

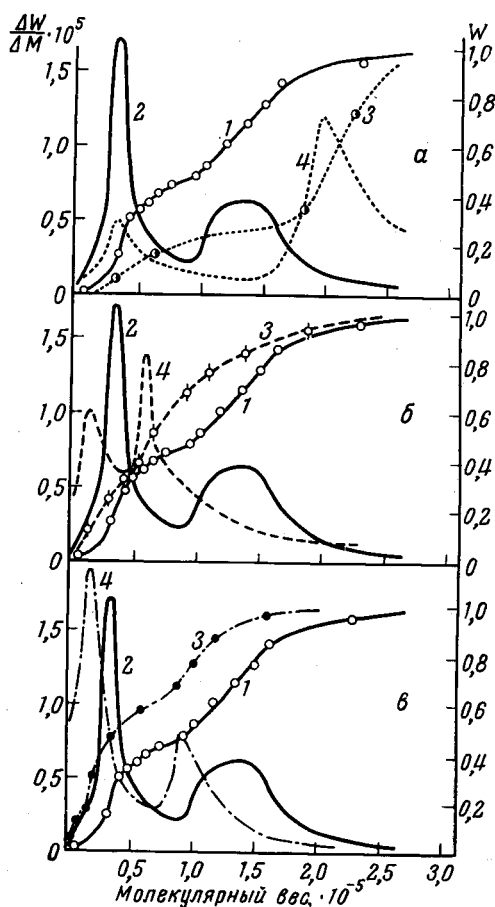


Рис. 2. Влияние концентрации компонентов каталитической системы на характер МВР полиэтилена (ПЭ). Условия получения полимеров:

а — $[Al(C_2H_5)_2Cl] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; ПЭ А $[(C_5H_5)_2 \cdot TiCl_2] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; ПЭ Б $[(C_5H_5)_2TiCl_2] = 3,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; б — $[Al(C_2H_5)_2Cl] = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; ПЭ В $[(C_5H_5)_2TiCl_2] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; в — ПЭ Г $Al \cdot (C_2H_5)_2Cl : (C_5H_5)_2TiCl_2 = 10$; $[Al(C_2H_5)_2Cl] = 5,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 1, 3 — интегральные кривые МВР; 2, 4 — дифференциальные кривые МВР

случае соответственно равно 1,7, 2,0 и 3,4. При повышении давления этилена второй максимум на кривой МВР проявляется менее четко.

Забуски и Гейтмиллер [11], исследуя влияние характера МВР на свойства полиэтилена, установили, что из двух образцов полимера, характери-

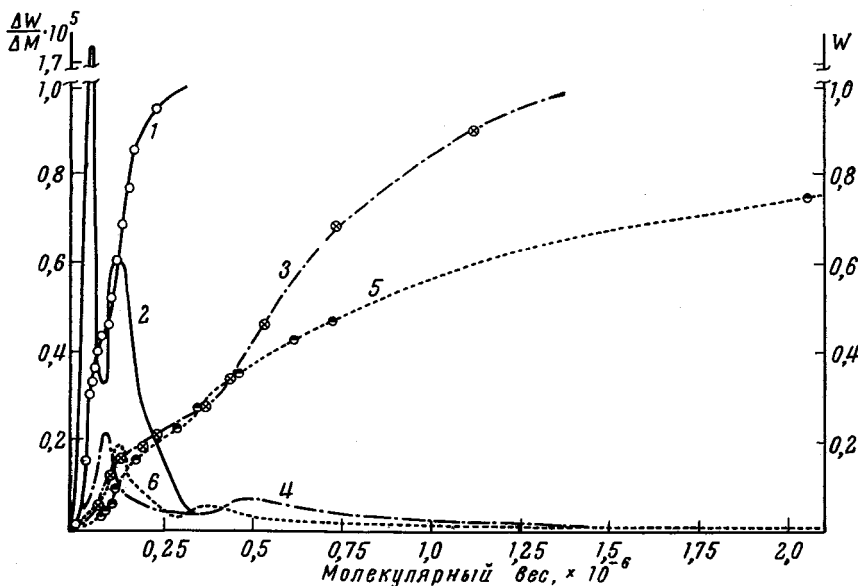


Рис. 3. Влияние давления этилена на характер МВР полиэтилена

Условия полимеризации: температура 20°, $[(C_2H_5)_2TiCl_2] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $Al(C_2H_5)_2Cl \cdot (C_2H_5)_2 \cdot TiCl_2 = 10$; ПЭ А $P_{C_2H_4} = 230$; ПЭ Д $P_{C_2H_4} = 1920$; ПЭ Е $P_{C_2H_4} = 3050$ мм рт. ст.:

1, 3, 5 — интегральные кривые МВР; 2, 4, 6 — дифференциальные кривые МВР

зующихся одним и тем же отношением \bar{M}_w / \bar{M}_n и одинаковой характеристической вязкостью более высокими физико-механическими свойствами, в частности стойкостью к растрескиванию, обладает полиэтилен, имеющий

бимодальное МВР. Однако авторы не сообщили о способе синтеза такого полиэтилена. В свете этих данных становится объяснимым тот факт [7], что полиэтилен, полученный в среде алифатических галоидалкилов на растворимой каталитической системе $(C_2H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$, имеет наиболее высокие физико-механические свойства по сравнению с полиэтиленами других типов не только из-за наличия узкого МВР, но также и вследствие его бимодального характера. О высоких физико-механических свойствах такого полиэтилена можно судить по кривым растяжения фракционированных полимеров ПЭ Д и ПЭ Б, которые приведены на рис. 4*.

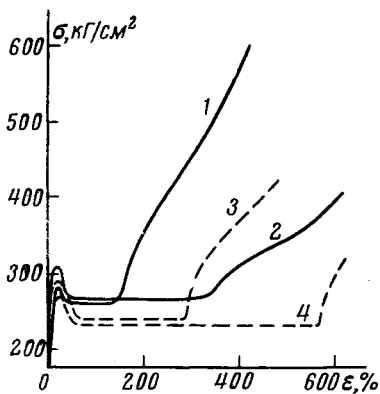


Рис. 4. Кривые растяжения образцов полиэтилена, полученного в среде хлористого этила (1, 2) и полиэтилена низкого давления (3, 4) [7]. Характеристическая вязкость: 1 — 4,94 ПЭ Д; 2 — 2,02 ПЭ Б; 3 — 5,05; 4 — 2,1

Экспериментальная часть

Полиэтилен синтезировали по методике [12]. Использовали хлористый этил, предварительно пропущенный в газовой фазе через молекулярные сита и содержащий не более 0,001% влаги (по Фишеру). Этилен — 99,65 %-ной концентрации (по объему) имел точку росы — 60° и содержал следующие примеси: C_2H_6 —

* Кривые растяжения полимеров сняты Л. Н. Распоповым.

0,3%, C_2H_2 —0,0006%, CH_4 —0,01%. Полиэтилен фракционировали методом осаждения: растворитель—ксилол, осадитель—триэтиленгликоль. Во всех опытах брали 5 г полимера на 500 мл ксилола. Для предотвращения деструкции полиэтилена при фракционировании добавляли фенил- β -нафтиламин. Характеристическую вязкость полимера и его фракций определяли в декалине при 135°. Молекулярный вес фракций и исходного полиэтилена рассчитывали по формуле $[\eta] = 6,77 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,67}$ [13]. Интегральные кривые МВР построены по методу Шульца [14], \bar{M}_w и \bar{M}_n рассчитывали из данных о фракционировании по формулам:

$$\bar{M}_w = \Sigma W_i M_i, \quad \bar{M}_n = 1 / \Sigma \frac{W_i}{M_i}$$

где M_i и W_i — молекулярный вес и весовая доля i -той фракции, соответственно.

Выводы

1. Фракционированием по методу осаждения изучено молекулярновесовое распределение (МВР) полиэтилена, приготовленного на растворимой каталитической системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ в среде хлористого этила, и показано, что полиэтилен имеет бимодальный характер молекулярновесового распределения и отношение $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,5 \div 3,6$.

2. Установлено, что повышение концентрации только одного из компонентов каталитической системы приводит к сближению максимумов на кривой МВР. Ширина МВР увеличивается при повышении концентрации катализатора и мономера.

Филиал института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
7 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. I. C. W. Chien, J. Amer. Chem. Soc., 81, 86, 1959.
2. D. S. Breslow, W. P. Long, N. R. Newburg, Rubber and Plast. Age., 41, 155, 1960.
3. W. P. Long, D. S. Breslow, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1953, 1960.
4. Л. П. Степовик, А. К. Шилова, А. Е. Шилов, Докл. АН СССР, 148, 122, 1963.
5. Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, Высокомолек. соед., 7, 145, 1965.
6. Э. А. Фушман, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, 164, 1085, 1965.
7. Л. Н. Распопов, И. Н. Мусаелян, Н. М. Чирков, И. В. Еремина, Высокомолек. соед., 7, 1301, 1965.
8. Г. П. Белов, С. К. Калточихина, Л. И. Атанасова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 8, 1852, 1966.
9. W. L. Carrick, R. W. Klumber, E. F. Bonner, I. H. Wartman, F. M. Rugg, J. J. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3886, 1960.
10. Y. C. W. Chien, J. Polymer Sci., A1, 1839, 1963.
11. H. H. Zabusky, R. T. Heitmiller, SPE Trans., 4, 17, 1964.
12. И. Н. Мешкова, Г. П. Белов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Пласт. массы, 1963, № 7, 9.
13. P. S. Francis, R. C. Cooke, I. H. Elliott, J. Polymer Sci., 31, 453, 1958.
14. C. W. Schulz, Z. Phys. Chem., B47, 145, 1940.

MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYETHYLENE OBTAINED WITH SOLUBLE CATALYTIC SYSTEM (C_5H_5)₂TiCl₂ — Al(C₂H₅)₂Cl IN ETHYL CHLORIDE MEDIUM

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

Summary

By means of precipitation fractionation it has been found that polyethylene obtained with soluble catalytic system $(C_5H_5)_2 - TiCl_2 - Al(C_2H_5)Cl$ in methylene chloride medium has bimodal molecular — weight distribution with $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,5 - 3,6$.

Two types of chain propagation centers have been suggested. The kinetic curves of polymerization at different catalyst concentrations are given.