

УДК 678.01:53:678.742

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

*А. В. Шагилова, К. А. Вылегжанина, З. В. Архипова,  
П. Г. Романков*

Проведение процесса полимеризации этилена при низком давлении на металлоорганических катализаторах в газовой фазе (без растворителя) представляется весьма перспективным. Этот способ позволяет существенно улучшить экономические показатели, упростить технологическую схему процесса, снизить расходные коэффициенты по сырью (растворителю, катализатору, промывному агенту).

Получаемый в газовой фазе полиэтилен (ПЭ) по плотности, физико-механическим свойствам близок к ПЭ низкого давления, получаемому в среде растворителя. Отличительной особенностью газофазного ПЭ являются весьма высокие показатели по насыпному весу.

С целью выяснения причин, вызывающих это отличие, была исследована структура образцов ПЭ низкого давления, полученного в газовой фазе, и образцов ПЭ, получаемого на тех же металлоорганических катализаторах, но в среде растворителя.

## Экспериментальная часть

Синтез образцов ПЭ высокой плотности осуществляли на каталитической системе  $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$  при мольном соотношении компонентов 1:1. Полимеризацию этилена проводили при атмосферном давлении и при 70–90°.

Изучали структуру 10 образцов ПЭ высокой плотности (таблица). 1) ПЭ-носителя катализатора, полученного в среде растворителя, при минимальном количестве этилена (19,6 г), вступившего в реакцию (образец 1); 2) образцов ПЭ, полученных в среде растворителя при максимальном использовании катализатора (образцы 2 и 3); 3) образцов ПЭ, полученных в отсутствие растворителя и имеющих различный насыпной вес (образцы 4 и 5).

Изучение структуры различных образцов ПЭ, полученных в растворителе и в газовой фазе, проводили на порометрической установке, состоящей из порометров низкого и высокого давления [1]\*.

Суммарную пористость определяли как разность обратных величин кажущегося и истинного удельных весов. Истинный удельный вес определяли пикнометрически по бензолу, кажущийся удельный вес — на приборе Дубинина и Маркиной. На порометре по вдавливанню ртути получали распределение объема пор по эквивалентным радиусам в виде интегральных структурных кривых.

На основании интегральных структурных кривых методом графического дифференцирования рассчитывали и строили дифференциальные структурные кривые.

\* Ртутно-порометрические исследования ПЭ высокой плотности проводили на кафедре Т. Г. Плаченова в ЛТИ им. Ленсовета.

Удельную поверхность пор рассчитывали по формуле:

$$S = \left( \frac{2\Delta v_1}{r_{1cp}} + \frac{2\Delta v_2}{r_{2cp}} + \dots + \frac{2\Delta v_n}{r_{ncp}} \right),$$

где  $r_{1cp} = \frac{r_1 + r_2}{2}$ .

Срезы порошков ПЭ, полученные на микротоме УМ-Т2, и угольные реплики с порошков газофазного ПЭ и с ПЭ, полученного в растворителе, исследовали в электронном микроскопе JEM-5У.

Рентгенографические исследования проводили на установке УРС-70, на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении, фильтрованном Ni.

### Обсуждение результатов

В таблице приведены результаты исследований пяти образцов ПЭ.

Как видно из таблицы, образцы ПЭ, полученного в среде растворителя (образцы 2 и 3), имеют относительно невысокий насыпной вес. В процессе полимеризации этилена в растворителе несколько уменьшается суммарный объем пор и удельная поверхность.

Изменение насыпного веса и пористости в процессе полимеризации этилена

Образец, №	Наименование образцов ПЭ	Количество вступившего в реакцию этилена, г	Насыпной вес, г/л	Суммарный объем, $\text{м}^3/\text{г}$	Объем пор с радиусом 30 Å, $\text{см}^3/\text{г}$	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
1	ПЭ-носитель катализатора, полученный в растворителе	19,6	80	3,17	0,234	100,7
2	ПЭ, полученный в растворителе	103,0	95	2,45	0,131	32,14
3	То же	110,0	100	2,24	0,177	38,45
4	ПЭ, полученный в газовой фазе	136,0	220	1,065	—	20,8
5	То же	640,0	330	0,72	0,003	8,1

При переходе от процесса в растворителе к газофазному (без добавления свежей порции катализатора) — насыпной вес ПЭ увеличивается в 2,2 раза при близкой конверсии этилена. С ростом насыпного веса пропорционально уменьшается пористость — с 2,24 до 1,065  $\text{см}^3/\text{г}$  и удельная поверхность — с 38,45 до 20,8  $\text{м}^2/\text{г}$ . Об уменьшении удельной поверхности пор свидетельствуют и электронно-микроскопические снимки, сделанные с тех же образцов ПЭ (рис. 1, а б). Уменьшение суммарного объема и удельной поверхности пор почти в 2 раза свидетельствует о более активном течении процесса полимеризации этилена на активных центрах каталитического комплекса, находящегося в порах полимера, вследствие чего уплотняется полимерная частица и уменьшается ее пористость. Пористость ПЭ-носителя катализатора, полученного в среде растворителя, довольно высока (3,17  $\text{см}^3/\text{г}$ ).

Наличие растворителя в порах ПЭ препятствует непосредственному контакту газовой фазы с катализатором. В реакцию вступает растворенная часть мономера, т. е. его количество значительно понижается.

Как ранее было показано [2], процесс полимеризации этилена в газовой фазе протекает и на поверхности полимерных частиц, что подтверждается увеличением гранулометрического состава ПЭ в процессе полимеризации.

В отсутствие растворителя осуществляется беспрепятственное проникновение мономера в пористую структуру частицы, вследствие чего процесс полимеризации этилена в газовой фазе протекает со скоростью, которая в 2—2,5 раза превышает скорость процесса в растворителе и в 2—3 раза

К статье А. В. Шагиловой и др.

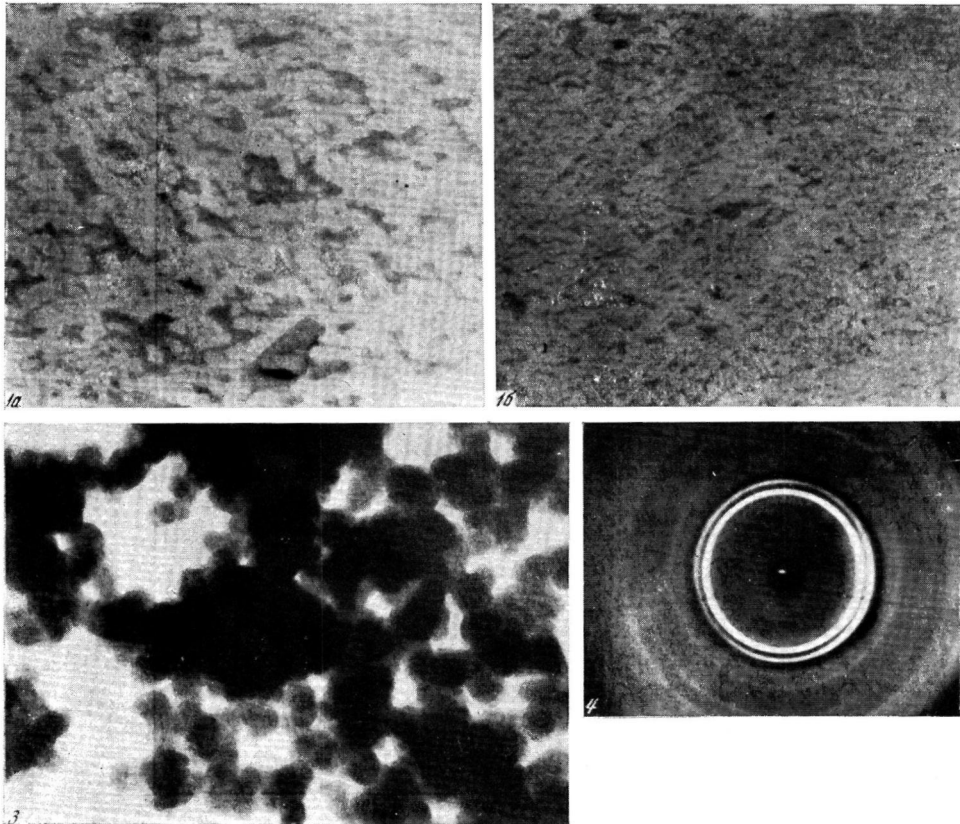


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии пористой поверхности ПЭ:  
а — реплика с поверхности ПЭ, полученного в растворителе; б — то же для газофазного ПЭ  
( $\times 34\ 000$ )

Рис. 3. Электронно-микроскопическая фотография среза с образца порошкообразного  
ПЭ ( $\times 84\ 000$ )

Рис. 4. Рентгенограмма газофазного ПЭ

соответственно увеличивается насыщенный вес полимера и уменьшается его пористость и удельная поверхность.

На рис. 2, а представлены интегральные структурные кривые пяти указанных образцов ПЭ. Как видно из интегральных структурных кривых, пористость ПЭ имеет широкий диапазон по радиусам от 30 до 291 000 Å. По изменению удельного объема пор от ПЭ-носителя катализатора до ПЭ, полученного в газовой фазе, видна динамика процесса полимеризации этилена в порах полимера.

Уменьшение удельного объема пор ( $v$ ) от образца к образцу для всех эквивалентных радиусов свидетельствует о течении процесса полимеризации этилена на активных центрах каталитического комплекса, равномерно распределенного во всем объеме пор.

Более активно процесс полимеризации протекает в крупнопористой структуре в пределах радиусов пор от 44 000 до 291 000 Å ( $\lg r = 5,4-4,6$ ). Расчет удельной поверхности  $\Delta S$  показал, что тонкопористая структура дает наибольшую удельную поверхность. Поэтому достаточно активно процесс полимеризации этилена протекает и в мелкопористой структуре носителя катализатора с радиусами пор от 30 до 112 Å. Из таблицы видно, что поры с радиусом  $< 30$  Å при последующей полимеризации этилена в газовой фазе почти полностью исчезают, или остается незначительное количество пор ( $\sim 0,003 \text{ см}^3/\text{г}$ ).

На рис. 2, б представлены дифференциальные структурные кривые, показывающие весьма широкое распределение пор по эквивалентным радиусам.

Как видно из рис. 2, б, максимальный объем пор приходится на радиусы в пределах от 10 000 до 20 000 Å. Сопоставление структурных кривых ПЭ-носителя и образцов ПЭ, полученных при последующей полимеризации этилена как в растворителе, так и газовой фазе, показывает, что максимум из кривой распределения смещается в сторону больших радиусов, что при одновременном уменьшении общей пористости приводит к значительному снижению удельной поверхности.

Как видно из таблицы, с увеличением насыщенного веса ПЭ в сопоставлении с ПЭ-носителем в 4,2 раза удельная поверхность уменьшается с 100,7 до 8,1  $\text{м}^2/\text{г}$ .

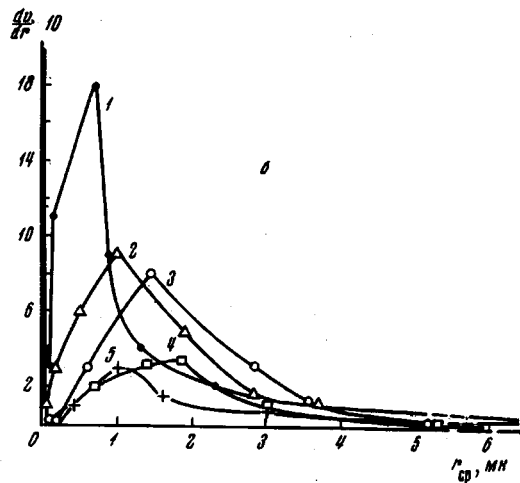
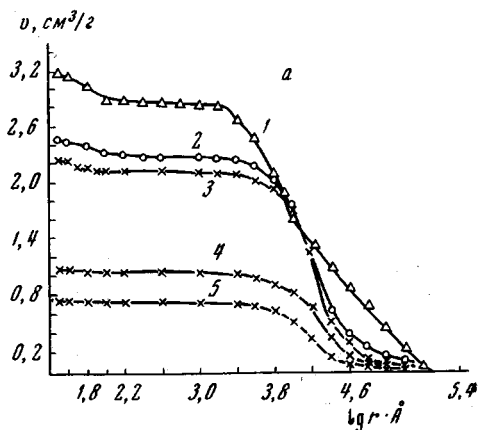


Рис. 2. Интегральные (а) и дифференциальные (б) структурные кривые изменения пористости ( $v$ ) по эквивалентным радиусам ( $r$ ) для образцов 1—5 (цифры у кривых)

Таким образом, сопоставление как интегральных, так и дифференциальных структурных кривых дает представление о механизме перемещения мономера в пористой структуре носителя катализатора. Равномерное течение процесса полимеризации этилена в порах полимера, имеющих столь высокий диапазон по радиусам (от 30 до 291 000 Å), дает основание предположить, что имеет место одинаковый доступ мономера к катализатору по всей поверхности пор, т. е. пористая частица ПЭ представляет собою микрореактор, на поверхности которого распределен каталитический комплекс.

Плавное изменение пористости, о чем можно судить по сходному характеру интегральных кривых, свидетельствует о равномерном течении процесса полимеризации в порах носителя. Равномерное течение процесса возможно при условии, если вся внутренняя поверхность будет омываться потоком мономера в основном при той же концентрации, которая существует снаружи [3]. Такие условия соблюдаются в случае, если скорость диффузии больше скорости реакции. Это возможно, например, при наличии пористого глобулярного строения ПЭ.

Ранее были проведены исследования ультратонких срезов с порошка ПЭ [2]. Эти исследования показали, что поры ПЭ образованы соприкасающимися шарообразными частицами, т. е. ПЭ имеет пористое глобулярное строение (рис. 3). Кристаллическая структура газофазного ПЭ не отличается от кристаллической структуры ПЭ, полученного в растворителе.

Так, на рентгенограмме газофазного ПЭ (рис. 4) присутствует тот же набор колец и та же интенсивность рефлексов. «Степень кристалличности» газофазного ПЭ, измеренная по методу Германса — Ведингера [4], находится в пределах 78—81%. Размеры кристаллических областей, рассчитанные по методу Шеррера, составляют для газофазного ПЭ  $130 \pm 10$  Å.

## Выводы

1. Исследована структура полиэтилена высокой плотности, полученного в газовой фазе, и показаны ее отличительные особенности от полиэтилена низкого давления, полученного в среде растворителя.

2. Установлены специфические особенности процесса полимеризации этилена в газовой фазе, позволяющие объяснить течение процесса с относительно высокими скоростями и получение полиэтилена с повышенным насыпным весом.

Научно-исследовательский институт  
полимеризационных пластических масс

Поступила в редакцию  
12 III 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Г. Плаченков, В. Ф. Карельская, М. Я. Пуляревич, Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1961.
2. К. А. Вылегжанина, А. В. Шагилова, В. Д. Черных, Пласт. массы, 1966, № 12, 3.
3. Э. Уилер, Катализ, вопросы теории и методы исследования, Изд-во иностр. лит., 1955 г., стр. 479.
4. P. H. Hermans, A. Weidinger, Makromolek. Chem., 44—46, 24, 1961.

## STUDYING OF STRUCTURE OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE

*A. V. Shaglova, K. A. Vylegzhanina, Z. V. Arkhipova, P. G. Romankov*

### Summary

Structure of high density polyethylene has been studied by mercury-porometric and electronmicroscopic methods. The samples obtained in hydrocarbon solvent and in its absence strongly differ on pouring weight. Polyethylene obtained in gaseous phase possess more compact structure. On character of porosity variation as characterized by integral and differential structural curves inferences about uniform distribution of active centers and occurrence of polymerization process in polyethylene pores have been made. In course of polymerization pores with more than 30 Å in diameter disappear that proves active process in microporous structure. Calculation of specific surface of pores on equivalent radii shows that it decreases with higher pouring weight and lower specific volume of pores. Ultrathin crosssections show globular character of pores.