

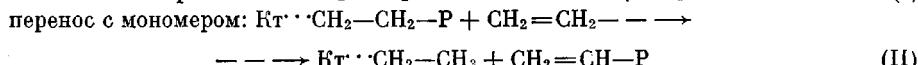
УДК 678.01:54:678.742

ИЗУЧЕНИЕ ВИНИЛЬНОЙ НЕНАСЫЩЕННОСТИ
В ПОЛИЭТИЛЕНЕ СРЕДНЕГО ДАВЛЕНИЯ

Ю. И. Ермаков, Л. П. Иванов, И. В. Эмирова

При полимеризации этилена по любому механизму протекают процессы образования двойных связей в полиэтилене [1, 2]. Количество этих связей и их положение в полимерной цепи зависит от механизма полимеризации. В полимере, полученном радикальной полимеризацией этилена, основным типом ненасыщенности является либо винилиденовые ($\text{R}'\text{---C=CH}_2$), либо *транс*-виниленовые ($\text{R}'\text{CH=CHR}''$) группы в зависимости от условий полимеризации. Высказано мнение [2], что эти внутренние двойные связи образуются в результате процесса передачи цепи через полимер. В полимере, полученном катализитической полимеризацией этилена, тип ненасыщенности зависит от вида применяемого катализатора. На металлогорганических комплексных катализаторах получается полиэтилен, содержащий, наряду с винилиденовыми группами (~ 45% двойных связей), *транс*-виниленовые и винильные ($\text{R}-\text{CH=CH}_2$). На окиснохромовом катализаторе получается полиэтилен, содержащий почти исключительно винильные группы [1–3].

Механизм образования внутренних двойных связей в полиолефинах, полученных в процессах катализитической полимеризации, до сих пор не рассматривался. Винильные группы в этих полимерах обычно считаются концевыми и предполагается, что они образуются в результате процессов переноса (спонтанного или с участием мономера) [4–7]:



Kt — катализатор; P — полимер, пунктиром изображена активная связь.

Исходя из предположения о том, что каждая молекула полиэтилена, полученного на окиснохромовом катализаторе, содержит одну концевую винильную группу, в ряде работ [3, 8] допускалась возможность определения среднечислового коэффициента полимеризации \bar{P}_n по содержанию винильных групп в полиэтилене среднего давления. Однако следует отметить, что в этих работах не определялось число винильных групп в полимерах, значительно отличающихся по молекулярным весам.

В данной работе было изучено изменение содержания винильных групп в полиэтилене среднего давления в зависимости от условий полимеризации (температуры и давления этилена), наличия примесей в этилене и состава катализатора.

Полимеризацию этилена на окиснохромовом катализаторе, очистку реагентов и определение характеристической вязкости $[\eta]$ проводили по методике, описанной в [9]. За исключением оговоренных случаев, полимеризацию проводили с применением катализатора, содержащего 2,5% Cr на алюмосиликате (~ 3% Al_2O_3); температура активации катализатора в вакууме 400°. Данные, приведенные в табл. 1 и 2, получены при применении чистого этилена, когда процессами переноса через примеси можно пренебречь. Образцы полиэтилена для изучения зависимости содержания винильных групп от температуры были получены при постоянной концентрации этилена (10 мол. %). Средневесовой молекулярный вес M_w полиэтилена рассчитывали по формуле [10]: $[\eta] = 2,55 \cdot 10^{-4} M_w^{0,74}$. ИК-спектры полиэтилена снимали на спектрометре UR-10 с призмой из NaCl ; содержание винильных групп рассчитывали по полосе 909 cm^{-1} , мольный коэффициент поглощения принимали равным 123 [11]. Предварительными опытами было установлено, что интенсивность поглощения полос, соответствующих двойным связям при 20° (в кристаллическом состоянии степень кристал-

Таблица 1

Влияние условий полимеризации на содержание винильных групп в полиэтилене

Характеристика полимера	Условия полимеризации							
	120°, концентрация этилена, моль/л							
	0,16	0,20	0,27	0,29	0,36	1,12	1,75	
$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ [C=C] на 1000 С	197 0,90	250 1,13	276 0,89	350 1,08	325 1,03	427 1,03	430 1,04	
Концентрация этилена 10 мол. %, температура, °С								
	45	60	70	80	100	110	140	150
$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ [C=C] на 1000 С	8000 0,37	3100 0,60	2500 0,72	1640 0,83	1200 0,86	350 0,92	220 0,95	60,5 1,0

Таблица 2

Содержание винильных групп в полиэтилене, полученном на различных окисных катализаторах

(Условия полимеризации: 75°, давление этилена 15 ат)

Сведения о катализаторе			Характеристика полимера	
носитель	способ активации	k_p , л./моль·час	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	[C=C] на 1000 С
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ *	При 400° в вакууме	1,3	1400	0,72
То же	При 700° в вакууме	2,4	500	0,28
» »	Восстановление CO при 300°	5,0	1500	0,28
» »	Восстановление NH ₃ при 400°	9,5	1060	0,20
» »	Восстановление SO ₂ при 300°	0,75	1640	0,34
SiO ₂ Al ₂ O ₃	При 400° в вакууме	2,7	840	0,63
	То же	0,20	1900	0,49

* Алюмосиликат с содержанием Al₂O₃ ~ 3 вес. %.

личности 70–80%), в 1,6 раза превышает интенсивность тех же полос при 160° (в расплаве). Соответствующую поправку учитывали при расчете числа винильных групп по спектрам кристаллических пленок. Относительная точность определения числа винильных групп составляла около ±0,1 группы на 1000 атомов С.

Зависимость содержания винильных групп от условий полимеризации (табл. 1). Содержание винильных групп в полиэтилене, полученном при 120°, не зависит от концентрации этилена (при изменении средневесового коэффициента полимеризации в 2 раза). Аналогичный результат был получен нами и в случае полимеров, синтезированных при 60 и 80°. С повышением температуры полимеризации с 45 до 150° содержание двойных связей в полиэтилене увеличивается с 0,4 до 1,0 на 1000 атомов С; при этом средневесовой коэффициент полимеризации \bar{P}_w уменьшается в ~ 130 раз. Таким образом, в обоих случаях не наблюдается корреляции между числом винильных групп и величиной \bar{P}_w .

Влияние состава и условий активации катализатора на содержание винильных групп в полимере (табл. 2). Для определения влияния свойств окисных катализаторов на образование ненасыщенности в полиэтилене были выбраны катализаторы, на которых реакция роста протекает с различной скоростью. Для иллюстрации изменения свойств центра роста в табл. 2 приведены значения константы скорости роста (k_p), определенные

методом обрыва полимеризации радиоактивным метанолом [12, 18]. Каждой-либо корреляции между средневесовым коэффициентом полимеризации и содержанием винильных групп в полимерах, полученных на разных катализаторах, не наблюдается. Единственным типом ненасыщенности во всех случаях остается винильная.

Изменение содержания двойных связей при уменьшении молекулярного веса под действием переносчиков цепи. Введение ряда примесей в этилен (например CO , O_2 , C_2H_2 , H_2) вызывает понижение молекулярного веса образующегося полиэтилена [14—16]. Как показывают данные

Таблица 3

**Влияние примесей в этилене на содержание винильных групп в полимере
(Условия полимеризации: 75°, давление этилена 15 ат)**

Примесь	Концентрация примеси, об. %	Характеристика полимера		Примесь	Концентрация примеси, об. %	Характеристика полимера	
		$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	[C=C] на 1000 C			$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	[C=C] на 1000 C
Этилен без добавления примесей	—			CO_2	0,01 0,3 0,5	2300 1200 340	0,75 0,50 0,84
CO^*	0,02 0,2 0,5	2360 580 390 40	0,70 0,36 0,28 0,26	$\text{C}_2\text{H}_2^{***}$	0,01 0,5 1,0 0,5	1400 460 280 1,60	0,44 0,52 0,58 0,58
O_2^{**}	0,0008 0,02 0,3	2490 930 243	0,70 0,68 0,25	H_2^{****}	0,5 3,3 5,25	1060 1060 600	0,75 0,75 0,54

* Помимо винильных групп, полиэтилен, полученный при содержании CO 0,2 и 0,5 об. %, содержит $\sim 0,3$ кетонных группы на 1000 C (расчитывали по полосе 1720 см^{-1} , коэффициент поглощения принимали равным 190 [13]). ** Полимер, полученный при содержании O_2 0,3 об. %, содержал 0,12 кетонных групп. *** Полимер, полученный при содержании 1, об. % C_2H_2 в этилене, содержал $\sim 0,15$ транс-винилевых групп (расчитывали по полосе поглощения 964 см^{-1} , коэффициент поглощения принимали равным 165 [14]). **** Полимеризация при 80° и 20 ат без растворителя.

табл. 3, понижение молекулярного веса в случае введения в этилен CO , а также O_2 при концентрации 0,3 об. % сопровождается заметным уменьшением содержания винильных групп в полиэтилене. В полимере, полученном в присутствии O_2 и CO , появляются кетонные группы; в случае C_2H_2 наблюдается образование транс-винилевых групп.

О возможном механизме образования двойных связей при катализитической полимеризации этилена. Если исходить из предположения, что все винильные группы в полиэтилене являются концевыми, то их число должно быть обратно пропорционально среднечисловому коэффициенту полимеризации \bar{P}_n . При полимеризации этилена на окиснохромовом катализаторе основными процессами, ограничивающими рост полимерной цепи, являются перенос цепи через мономер и спонтанный перенос [9]. Если винильные группы образуются только при протекании этих двух процессов, то их концентрация $[\text{C}=\text{C}]$ (в мольных долях) в зависимости от концентрации мономера должна определяться выражением

$$[\text{C}=\text{C}] = \frac{k_m \cdot [\text{M}] + k_c}{k_p \cdot [\text{M}]} = 1/\bar{P}_n = \gamma/\bar{P}_w, \quad (1)$$

где k_p , k_m и k_c — константы скоростей роста, переноса через мономер и спонтанного переноса, соответственно; $[\text{M}]$ — концентрация этилена.

Когда $k_m \cdot [\text{M}] \gg k_c$ (для окиснохромового катализатора это условие выполняется при давлении этилена > 10 ат) содержание винильных групп в полиэтилене должно достигать минимального для данной темпе-

ратуры полимеризации значения, определяемого выражением

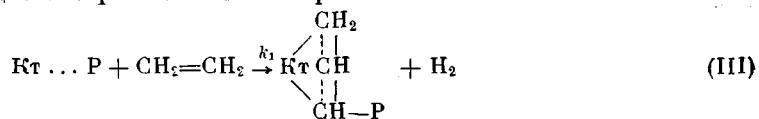
$$[C=C]_{\min} = k_m / k_p \quad (2)$$

Зависимость $[C=C]$ от температуры T должна определяться разностью энергий активации переноса через мономер и реакции роста ΔE :

$$[C=C]_{\min} = \text{const}^{-\Delta E/RT} \quad (3)$$

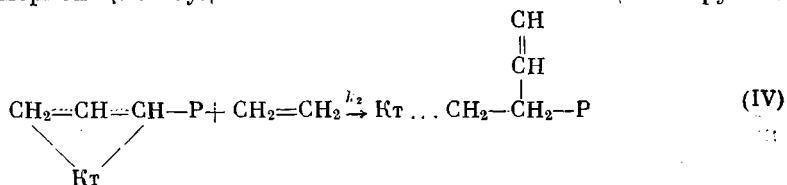
Как показано выше, при изменении условий полимеризации этилена на окиснохромовом катализаторе не наблюдается корреляции между P_w и содержанием винильных групп в полимере. Можно было бы допустить, что отсутствие такой корреляции связано с изменением полидисперсности полиэтилена с концентрацией этилена и с температурой. В этом случае отношение $\gamma = P_w / P_n$ с изменением концентрации этилена в 10 раз должно было бы повышаться с ~ 13 до 32 (если считать все винильные группы концевыми); в случае повышения температуры с 40 до 150° величина γ должна снижаться с 210 до 4. Но даже при изменении полидисперсности должна была бы сохраняться линейная зависимость $[C=C]$ от температуры в аррениусовых координатах, поскольку коэффициент γ не входит в формулу (3). Между тем линейной связи между $[C=C]$ и $1/T$ не наблюдается (см. рисунок).

Эти результаты можно объяснить, предположив, что при полимеризации этилена на окиснохромовом катализаторе существует процесс, приводящий к образованию более чем одной винильной группы на одну молекулу полиэтилена. Таким процессом может быть переход активной σ -связи между катализатором и растущей полимерной цепью в π -аллильную связь при очередном встраивании мономера:

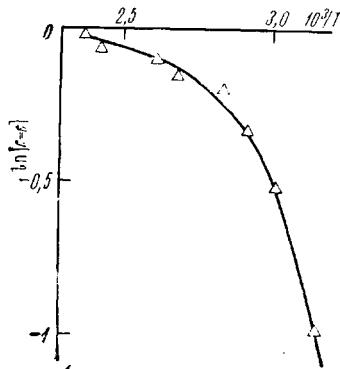


Известно, что активная связь при полимеризации этилена на окиснохромовом катализаторе поляризована таким образом, что конец растущей полимерной цепи несет положительный заряд [18]. Образование стабильной π -аллильной связи с положительным зарядом на аллильной группе может способствовать протеканию процесса (III).

При взаимодействии π -аллильной связи с мономером в полимерной цепи будет возникать двойная связь. Тип образующейся ненасыщенности будет зависеть от того, с каким атомом аллильной группы связывается молекула мономера. Например, при связывании молекулы этилена с атомом 3 в полимерной цепи будет возникать винильная неконцевая группа.



При связывании молекулы этилена с атомами 1 и 2 будут образовываться соответственно винилиденовая и виниленовая группы. При допущении об



Зависимость содержания винильных групп в полиэтилене от температуры полимеризации в аррениусовых координатах

установлении стационарного состояния:

$$k_1 n_\sigma [M] = k_2 n_\pi [M] \quad (4)$$

(n_σ и n_π — число центров с σ - и π -связью, соответственно; k_1 и k_2 — константы скоростей процессов (III) и (IV). Для концентрации двойных связей в полиэтилене справедливо выражение:

$$[C = C] = \frac{k_m[M] + k_c + k_2[M]}{k_p[M]} \quad (5)$$

Если преобладающее число двойных связей образуется при протекании процессов (II) и (IV) ($k_m[M] + k_2[M] \gg k_c$), то содержание двойных связей в полимере не зависит от концентрации мономера:

$$[C = C] = \frac{k_m + k_2}{k} \quad (6)$$

Этому случаю могут соответствовать полученные нами данные о том, что число винильных групп не зависит от концентрации этилена. С другой стороны, при справедливости формулы (6) зависимость содержания винильных групп от температуры не должна спрятаться в аррениусовых координатах, если $E_m \neq E_2$.

В случае, если винильные группы в полимере возникают только в процессах (I) и (II), то при протекании дополнительного процесса ограничения полимерной цепи с участием примеси концентрация двойных связей в полимере либо не должна изменяться, либо должна возрастать (если процесс ограничения полимерной цепи при взаимодействии с примесью также сопровождается образованием ненасыщенности). Однако в полиэтилене, полученном на окиснохромовом катализаторе, наблюдается уменьшение содержания винильных групп при добавлении ряда примесей к этилену (см. табл. 3). Возможно, что это уменьшение обусловлено протеканием процесса взаимодействия π -аллильной связи, образовавшейся в процессе (III), с примесями.

Если образование двойных связей в полимере является одним из элементарных актов процесса полимеризации, которые протекают с участием центра роста, то при изменении кинетических свойств центра роста следует ожидать изменения содержания ненасыщенности в полимере. В случае окиснохромового катализатора константы элементарных стадий (в частности, k_p) изменяются при изменении температуры активации катализатора, при обработке катализатора окисью углерода [19], аммиаком и сернистым газом [20], а также при изменении состава носителя, применяемого для приготовления катализатора [18, 21]. Как показано в табл. 2, изменение k_p при вариации состава и условий активации катализатора действительно сопровождается изменением содержания винильных групп в полимере.

Выводы

Содержание винильных групп в полиэтилене среднего давления возрастает при повышении температуры полимеризации, изменяется при изменении состава и условий активации катализатора и не зависит от концентрации этилена. Уменьшение молекулярного веса полиэтилена под действием переносчиков цепи сопровождается понижением содержания винильных групп. Не установлено корреляции между средневесовым коэффициентом полимеризации и концентрацией винильных групп в полиэтилене.

Институт катализа
СО АН СССР
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
9 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. D. C. Smith, *Industr. and Engng Chem.*, **48**, 1161, 1956.
2. А. Л. Гольденберг, С. Г. Любецкий, Высокомолек. соед., **5**, 905, 1963.
3. A. Lo Vullo, G. Montaudo, *Gazz. chim. ital.*, **94**, 1043, 1964.
4. N. G. Gaylord, H. F. Mark, *Linear and Stereoregular Addition Polymers*, Interscience, New York, 1959, p. 193.
5. E. C. Cigrane, *Brit. Plastics*, **31**, 63, 1958.
6. A. Ф. Рекашева, А. А. Киприанова, Высокомолек. соед., **3**, 1446, 1961.
7. K. Veselý, J. Ambrož, O. Hamřík, *J. Polymer Sci.*, **C2**, 11, 1964.
8. A. Clark, G. Bailey, *J. Catalysis*, **2**, 241, 1963.
9. Л. П. Иванов, Ю. И. Ермаков, А. И. Гельбштейн, Высокомолек. соед., **A9**, 2422, 1967.
10. M. O. De La Cuesta, I. W. Billmeyer, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 1721, 1963.
11. J. N. Lomonte, *Analyt. Chem.*, **34**, 129, 1962.
12. В. А. Захаров, Ю. И. Ермаков, Е. Г. Кушнарева, В. А. Балашев, Высокомолек. соед., **B9**, 173, 1967.
13. Б. Г. Федотов, А. С. Семенова, М. И. Лейтман, Н. М. Коротова, Н. Б. Каширина, Л. Г. Стефанович, *Пласт. массы*, 1967, № 10, 9.
14. В. Даалиг, С. Бенбенек, Б. Дечковский, *Химия и технология полимеров*, 1961, № 4, 23.
15. Ю. И. Ермаков, Л. П. Иванов, А. И. Гельбштейн, *Кинетика и катализ*, **10**, 384, 1969.
16. R. J. de Kock, P. A. Hol, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 339, 1960.
17. А. Л. Гольденберг, Л. И. Тарутина, Г. П. Фреткина, *Молекулярная спектроскопия*, Изд-во ЛГУ, 1960, стр. 118.
18. Ю. И. Ермаков, В. А. Захаров, *Материалы IV Международного конгресса по катализу*, Москва, 1968 г.
19. В. А. Захаров, Ю. И. Ермаков, Е. Г. Кушнарева, *Кинетика и катализ*, **8**, 1392, 1967.
20. Ю. И. Ермаков, Е. Г. Кушнарева, В. А. Захаров, *Материалы IV Международного конгресса по катализу*, Москва, 1968 г.
21. В. А. Захаров, Ю. И. Ермаков, Е. Г. Кушнарева, *Кинетика и катализ*, **8**, 1390, 1967.

UNSATURATION IN MIDDLE PRESSURE POLYETHYLENE

Yu. I. Ermakov, L. P. Ivanov, I. V. Emirova

Summary

Vinyl group content in polyethylene obtained with chromiumoxide catalyst does not depend on monomer concentration, increases with temperature and varies with catalyst nature. Addition of CO and O₂ to ethylene is accompanied with decrease of molecular weight and decrease of vinyl groups content. The mechanism accounting for rising of unsaturation in polyethylene has been proposed including transformation of σ-bond in propagation center to π-allyl one.