

УДК 678.742:678.01:53

**МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА,  
ПОЛУЧЕННОГО ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИЗАТОРА  
 $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$**

*Л. М. Лановская, Н. А. Правикова*

Полимеризация этилена и пропилена на гетерогенных катализаторах типа Циглера — Натта приводит к получению полимеров, имеющих в общем случае широкое молекулярновесовое распределение (МВР) [1—5]. МВР этих полимеров, определяемое отношением  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  ( $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_n$  — средневесовой и среднечисленный молекулярные веса полимера соответственно), может изменяться от 4 до 20 и более.

Известно, что МВР отражает механизм полимеризации и, наряду с другими параметрами, определяет физико-механические свойства полимера. Относительно причин широкого МВР полимеров существуют разные точки зрения. Считают [1], что высокая полидисперсность может быть результатом неоднородности каталитической поверхности. Активные центры, расположенные на такой поверхности, могут различаться величиной констант скоростей роста и ограничения цепей. Гордон и Рой [6] объясняют высокую полидисперсность зависимостью константы скорости отрыва цепи от ее длины.

В данной работе изучено МВР полиэтилена (ПЭ) высокого молекулярного веса ( $M_w = 3 \cdot 10^6$ ), полученного под действием каталитической системы  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Отношение  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  для этого ПЭ, вычисленное из кривой МВР, равно  $\sim 1,1$ .

### Результаты и обсуждение

Методика проведения полимеризации, очистка этилена и октана описаны ранее [7, 8].  $\alpha\text{-TiCl}_3$ , полученный восстановлением четыреххлористого титана металлическим титаном, перед использованием несколько раз промывали чистым сухим октаном и сушили в вакууме ( $10^{-4}$  мм).  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (99,7%) использовали в виде  $\sim 20\%$ -ного раствора в октане.

Полимеризацию проводили на каталитической системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  при  $40^\circ$  и давлении этилена ( $P_{\text{эт}}$ ) 200 мм рт. ст. в растворе в октане. При приготовлении катализатора в реактор вначале вводили  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , а затем  $\text{TiCl}_3$ . Компоненты перемешивали в течение 30 мин., после чего подавали этилен. Продолжительность полимеризации 5 час., выход полимера — 0,8382 г (образец II). Кинетическая кривая полимеризации показана на рис. 1.

Полученный ПЭ отмывали от катализатора смесью этилового спирта и соляной кислоты ( $\sim 25\%$ ), промывали большим количеством воды, спиртом и сушили в вакууме до постоянного веса.

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  ПЭ определяли в декалине при  $135^\circ$  с помощью высокотемпературного вискозиметра с висячим уровнем с диаметром капилляра 0,5—0,6 мм. Навеску полимера растворяли в вискозиметре, погруженном в терmostat при пропускании через вискозиметр тока азота и добавлении в растворитель антиоксиданта.  $[\eta]$  полимера составила  $22\text{--}24 \text{ дL/g}$ .

Обычно применяемые для фракционирования ПЭ колонки типа Эллиота оказались непригодными в случае этих высокомолекулярных образцов. В процессе фракционирования на колонке происходила деструкция полимера, возможно, в результате контактирования последнего с большой поверхностью стеклянного песка, применяемого в этих колонках в качестве насадки. В связи с этим был использован способ разделе-

ния высокомолекулярных соединений, основанный на последовательном растворении исследуемого ПЭ во времени. Для этого навеску ПЭ в количестве 0,2–0,3 г помещали в предварительно взвешенный фильтровальный стакан 1 диаметром 40 мм и распределяли по всему фильтру тонким равномерным слоем. Фильтровальный стакан с навеской полимера подвешивали в стеклянном сосуде с крышкой, в котором имелись ввод и вывод для пропускания тока азота во время фракционирования. В качестве растворителя использовали чистый декалин, предварительно продутый азотом и заправленный антиоксидантом. 100 мл декалина заливали в стакан, куда опускали фильтр с навеской полимера. Сосуд помещали в термостат с температурой 150°. Первые четыре фракции отбирали через интервалы времени по 1,5 часа, последние — по 2 часа. Раствор полимера вымывали из сосуда, охлаждали до комнатной температуры и осажденную фракцию отфильтровывали через взвешенный фильтр 2 и высушивали в вакууме.

Полимеры были разделены на 8 (образец I) и 12 (образец II) фракций.

Примененный способ оказался вполне удовлетворительным, так как потери и деструкция полимера в течение фракционирования были незначительными.

Молекулярный вес фракций находили в соответствии с формулой:

$$[\eta]_{\text{декалин}}^{135^\circ} = 4,6 \cdot 10^{-4} M^{0.73} \text{ дЛ/г} [9]$$

Результаты фракционирования образцов I и II ПЭ приведены в таблице.

Как видно из таблицы, фракционирование образца I прошло вполне удовлетворительно — потери отсутствуют, и деструкции полимера в течение процесса не произошло ( $[\eta]_{\text{исх}} = \sum [\eta]_i \cdot \omega_i$ ). При фракционировании образца II произошла незначительная (~7%) деструкция последних фракций ПЭ, возможно, вызванная длительным нагреванием полимера, при получении большего

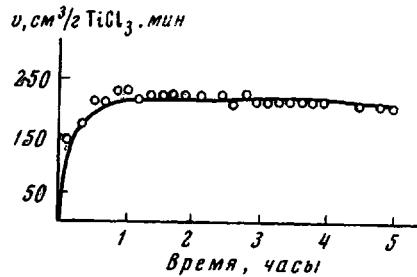


Рис. 1. Скорость полимеризации этилена в присутствии катализатора  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

40°;  $P_{\text{эт}} = 200 \text{ мм рт. ст.}$ ; объем октана — 40 мл;  $\text{Al : Ti} = 2,3 : 1$ ;  $[\text{TiCl}_3] = 1,04 \text{ г/л}$ ;  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] = 1,56 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

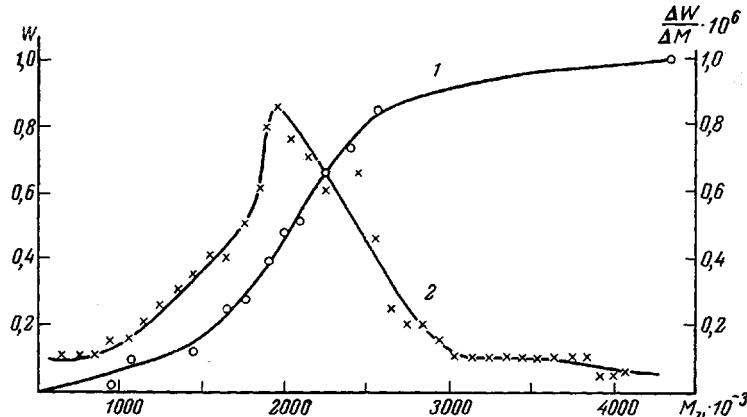


Рис. 2. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые молекулярновесового распределения полизтилена, полученного на системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

количества фракций, по сравнению с разделением образца I. Разделение образца I (8 фракций) было довольно грубым, так как одна из фракций (см. таблицу) составляла ~40% от взятой навески. Образец II был разделен более тщательно и равномерно на 12 фракций. На рис. 2 представлены интегральная и дифференциальная кривые МВР образца II ПЭ.

При использовании интегральной кривой были вычислены средневесовой  $\bar{M}_w$  и среднечисленный  $\bar{M}_n$  молекулярные веса методом Шульца [10]. Рассчитанные значения составляли  $\bar{M}_w \approx 208 \cdot 10^4$  и  $\bar{M}_n \approx 190 \cdot 10^4$ . Таким образом, оба образца (таблица) содержат ~75% высокомолеку-

лярной части с молекулярным весом  $\sim 2 \cdot 10^6$  до  $4 \cdot 10^6$ . Ширина МВР образца II  $\sim 1,09$ , образца I  $\sim 1,19$ . Для дополнительной оценки мы представили полученные нами данные в виде функции Тунга  $I(x) = 1 - e^{ax^b}$  (рис. 3) и вероятностной функции Весслау [11–13] (рис. 4). Распределение в виде функции Тунга выражается прямой линией, что характерно для ПЭ не широкого распределения. Распределение по функции Весслау также подтверждает небольшую полидисперсность исследуемого ПЭ.

Процессы полимеризации (радикальный, ионный) при наличии реакций ограничения роста цепей не приводят к узким МВР. Моно-дисперсные полимеры обычно по-

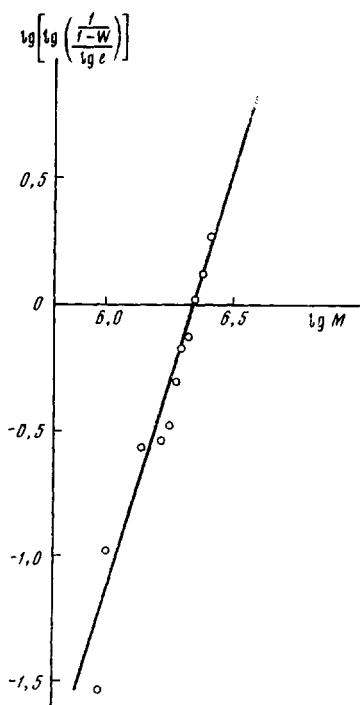


Рис. 3. МВР исследуемого ПЭ, выраженное в координатах Тунга

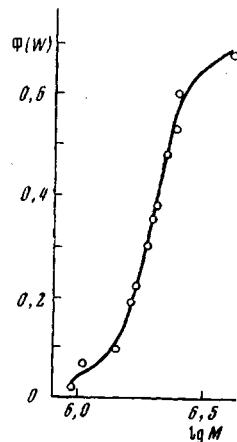


Рис. 4. МВР исследуемого ПЭ, выраженное в координатах Весслау

лучают при полимеризации с образованием «живущих» полимеров, т. е. при отсутствии реакций ограничения цепей, при условии, что реакция инициирования протекает быстро и завершается в начальной стадии полимеризации.

На основании ряда экспериментальных фактов [4, 14–16] установлено, что при полимеризации пропилена и этилена на катализаторах типа Циглера — Натта ( $TiCl_3 - AlR_3$  или  $Al(R_2Cl)_2$ ) существуют следующие реакции ограничения роста цепи: спонтанная передача (перенос атома водорода с конца растущей цепи к активному центру), передача через мономер и передача через металлокомплекс.

В гомогенной радикальной полимеризации обычно считают [17], что константы скоростей роста ( $k_p$ ) и обрыва ( $k_o$ ) молекулярных цепей не зависят от длины цепи полимерных радикалов. Однако в условиях гетерогенности можно предположить, что и скорость присоединения мономе-ра к активному концу полимерной цепи и скорость процессов ограничения роста цепи может зависеть от ее длины. Экспериментальный факт, указывающий на уменьшение константы скорости роста с длиной цепи при полимеризации пропилена на системе  $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$  был получен в работе [18]. Авторы этой работы наблюдали отклонение от пропорциональности зависимости между степенью полимеризации и средним временем жизни растущей цепи в области высоких молекулярных весов ( $M_n > 30 \cdot 10^4$ ). Если константы скорости роста не зависят от длины цепи, то это соотношение должно быть линейным.

**Результаты фракционирования ПЭ, полученного на системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$**   
 $(40^\circ, P_{\text{эт}} = 200 \text{ мм рт. ст.}; \text{объем октана } 40 \text{ мл})$

Фракция, №	Вес фракций, г	Весовая доля		[η] <sub>i</sub> , дж/г	[η] <sub>i</sub> ω <sub>i</sub>	$M_v \cdot 10^{-3}$
		ω <sub>i</sub>	W			
<b>Образец I (взято 0,2 г, [η] = 24 дж/г)</b>						
1	0,0040	0,020	0,020	6,35	0,127	478,6
2	0,0041	0,021	0,041	10,60	0,218	933,3
3	0,0132	0,036	0,106	11,80	0,781	1096,0
4	0,0237	0,119	0,225	21,20	2,513	2400,0
5	0,0407	0,204	0,429	23,50	4,794	2754,0
6	0,0175	0,083	0,517	25,65	2,250	3090,0
7	0,0305	0,404	0,921	27,10	10,950	3470,0
8	0,0154	0,078	1,000	28,00	2,164	3550,0
Σ	0,1991	1,000	--	--	23,797	--
<b>Образец II (взято 0,3 г, [η] = 21,7 дж/г)</b>						
1	0,0055	0,021	0,021	10,7	0,225	956
2	0,0198	0,072	0,093	11,6	0,835	1085
3	0,0068	0,025	0,118	14,6	0,366	1445
4	0,0332	0,121	0,239	16,0	1,940	1660
5	0,0101	0,037	0,276	17,1	0,630	1780
6	0,0311	0,114	0,390	17,5	2,000	1910
7	0,0246	0,090	0,480	18,1	1,630	1995
8	0,0079	0,029	0,509	18,5	0,533	2089
9	0,0414	0,152	0,661	19,8	3,010	2240
10	0,0194	0,071	0,732	21,0	1,490	2400
11	0,0317	0,116	0,848	21,6	2,500	2570
12	0,0415	0,152	1,000	31,6	4,800	4365
Σ	0,2730	1,000	--	--	20,00	--

Приложение.  $\omega_i$  — весовая доля *i*-й фракции;  $W$  — сумма весовых долей;  $[\eta]_i$  — характеристическая вязкость *i*-й фракции;  $M_v$  — средневязкостный молекулярный вес.

При исследовании полимеризации этилена на системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  ( $40^\circ, P_{\text{эт}} = 200 \text{ мм рт. ст.}$ ) было показано [16], что процесс протекает при наличии реакций ограничения цепей, связанных с передачей через мономер, металлокомплекс, а также с реакцией ограничения без участия мономера.

Полученные экспериментальные данные в работе [16] указывают на высокое значение отношений скорости роста к сумме скоростей реакций ограничения цепей и отсутствие полимеризации с образованием «живущих» полимеров.

Уравнение для среднечисленной степени полимеризации при учете перечисленных реакций передачи цепи имеет вид:

$$\bar{P} = \frac{k_p[M][C^*]}{k_1[M][C^*]} + \frac{k_p[M][C^*]}{k_2[\text{MeR}_n]^n[C^*]} + \frac{k_p[M][C^*]}{k_3[G^*]} \quad (1)$$

или

$$\frac{I}{\bar{P}} = \frac{k_1}{k_p} + \frac{k_2[\text{MeR}_n]^n}{k_p[M]} + \frac{k_3}{k_p[M]}, \quad (2)$$

где  $k_p$  — константа скорости реакции роста цепи,  $k_1, k_2, k_3$  — константы скоростей реакций передачи цепи через мономер, металлокомплекс и спонтанной передачи соответственно,  $[M]$  и  $[\text{MeR}_n]$  — концентрация мономера и металлоорганического соединения,  $[C^*]$  — число активных центров.

Сравнительно низкую полидисперсность полученного нами ПЭ можно объяснить при предположении, что скорость присоединения мономера к растущей цепи уменьшается с ее длиной. В этом случае определяемая величина константы скорости роста будет усредненной. Возможной причиной изменения скорости роста макромолекулы во времени может быть своеобразное «диффузионное торможение», обусловленное следующим об-

стоятельством. Растущая макромолекула, достигающая достаточной длины (в нашем случае около сотни тысяч звеньев), располагаясь около активного центра, затрудняет доступ мономера к нему. Если принять, что скорость спонтанного обрыва не зависит от концентрации мономера в месте реакции и, следовательно, не зависит от диффузионных процессов, то такое торможение реакции должно привести, как это видно из уравнения (2), к сужению МВР за счет уменьшения содержания в полимере наиболее высокомолекулярной фракции. После отрыва макромолекулы от активного центра ограничение отпадает, и новая макромолекула начинает расти с высокой скоростью.

Френкель [11], рассматривая МВР при гетерогенных полимеризациях типа Циглера — Натта, указывает, что в случае, когда рост цепи является диффузионно-контролируемым процессом, распределение может сужаться именно из-за уменьшения скорости роста цепи с молекулярным весом.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Н. И. Новиковой за выполнение фракционирования полимеров, а также А. А. Фурману и Г. Б. Сахаровской за предоставление  $TiCl_3$  и  $Al(C_2H_5)_3$ .

### Выводы

Фракционированием по методу последовательного растворения во времени изучено молекуляровесовое распределение полиэтилена, полученного на гетерогенной каталитической системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - Al(C_2H_5)_3$ . Установлена низкая полидисперсность полимера, характеризуемая отношением  $\bar{M}_w / \bar{M}_n \approx 1,1$ .

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
23 VII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

- Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
- Г. П. Белов, Пласт. массы, 1968, № 3, 17.
- T. Davis, R. Tobias, J. Polymer Sci., 50, 227, 1961.
- B. M. Grieveson, Makromolek. Chem., 84, 93, 1965.
- I. C. Chien, J. Polymer Sci., A1, 1839, 1963.
- M. Gordon, R. I. Roe, Polymer, 2, 41, 1961.
- Л. М. Лановская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 2, 1391, 1960.
- Л. М. Лановская, Н. В. Макледова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 741, 1965.
- R. M. Nепгу, J. Polymer Sci., 36, 3, 1959.
- А. И. Шатеншнейер, Ю. П. Вырский, Н. А. Привикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Определение молекулярных весов полимеров, изд-во «Химия», 1964.
- С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
- L. H. Tung, J. Polymer Sci., 20, 495, 1956.
- H. Weißbau, Makromolek. Chem., 20, 111, 1956; 26, 96, 102, 1958.
- G. Natta, I. Pasquon, Advances in Catalysis, 11, 1, 1959.
- Д. Натта, И. Паскуан, Кинетика и катализ, 3, 805, 1962.
- Л. М. Лановская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 69, 697, 1967.
- Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
- S. Tanaka, H. Morikawa, J. Polymer Sci., A3, 3147, 1965.

### MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION IN POLYETHYLENE OBTAINED WITH CATALYST $\alpha\text{-TiCl}_3 - Al(C_2H_5)_3$

*L. M. Lanovskaya, N. A. Pravikova*

#### Summary

Molecular-weight distribution in high molecular polyethylene ( $\sim 3 \times 10^6$ ) obtained with catalytic system  $\alpha\text{-TiCl}_3 - Al(C_2H_5)_3$  at  $40^\circ C$  and  $P_{eth} = 200$  mm Hg has been studied using fractionation by successive dissolving technique. Polydispersity of the polymer is low ( $\bar{M}_w / \bar{M}_n \approx 1.1$ ). In order to explain low polydispersity inference about dependence of rate of the monomer addition to the active end of the polymer chain on its length has been made.