

всего в соответствующей температуре и остаточном давлении 30 мм. Периодически из колбы отбирали пробы, в которых определяли к.ч. и элементарный состав. Результаты определений приведены на рис. 1 и в таблице. Аналогично проводили поликонденсацию  $\gamma$ -(триэтиоксисилил)пропиламида фталевой кислоты.

### Выводы

Исследована поликонденсация  $\gamma$ -(триэтиоксисилил)пропиламидов малиновой, фталевой и янтарной кислот. Показано, что выделяющаяся при циклизации амидов вода вызывает гидролиз этоксигрупп у кремния и приводит к росту полимерной силоксановой цепи.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
21 VII 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Жданов, В. И. Пахомов, Н. И. Шалдо, Авт. свид. 252337; Бюлл. изобретений, 1969, № 29, стр. 28.
2. К. А. Андрианов, Ж. общ. химии, 16, 633, 1946.

УДК 542.97:542.952.6:547.313.2

## ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС И МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Г. П. Белов, Т. И. Соловьева, Н. М. Чирков

Ранее [1] нами была высказана гипотеза и в дальнейшем получены некоторые экспериментальные данные [2] о существовании двух типов активных центров при полимеризации этилена на гомогенной катализитической системе  $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$  в среде хлоралкилов. Как известно [3], конечным продуктом реакции между  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  и  $(C_2H_5)_2AlCl$  в углеводородных растворителях (бензоле, гептане) является «голубой» комплекс  $(C_5H_5)_2TiCl \cdot (C_2H_5)_2AlCl_2$ , неактивный при полимеризации этилена. Однако этот комплекс, как мы установили, становится катализически активным в хлорсодержащих растворителях. Можно было ожидать, что при полимеризации этилена в среде хлоралкилов на системе  $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$  первый активный центр по своей природе такой же, как и в случае полимеризации этилена в среде бензола или гептана. А второй активный центр возникает из погибшего первого активного центра, т. е. из комплекса  $(C_5H_5)_2TiCl \cdot (C_2H_5)_2AlCl_2$ .

Для подтверждения (или опровержения) этой гипотезы в данной работе изучали влияние времени полимеризации на молекулярный вес полиэтилена, образующегося в присутствии катализитических систем  $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$  (система А) и  $(C_5H_5)_2TiCl \cdot (C_2H_5)_2AlCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$  (система Б). Исследовано также влияние продолжительности полимеризации на молекулярно-весовое распределение (МВР) полимера, полученного на системе А.

### Экспериментальная часть

Методики синтеза полиэтилена, фракционирования и измерения характеристической вязкости и молекулярного веса, чистота используемых растворителей и этилена сообщены в работах [4—6]. «Голубой» комплекс был получен путем взаимодействия в толуоле  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  с  $Al(C_2H_5)_2Cl$  при мольном отношении  $Al/Ti = 1,5$ .

### Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, где приведены кинетические кривые полимеризации этилена в среде хлористого этила на системах А и Б, значения стационарных скоростей полимеризации для этих двух катализитических

систем отличаются примерно в 1,5 раза. Наблюдаемое различие в скоростях, вероятно, связано с различной стационарной концентрацией активных центров.

Возможность превращения неактивного «голубого» комплекса снова в каталитически активное состояние и, таким образом, регенерация активных центров, и является, по-видимому, главной причиной проявления стационарной скорости полимеризации этилена в среде хлорсодержащих растворителей в присутствии бис-цикlopентадиенильных соединений титана.

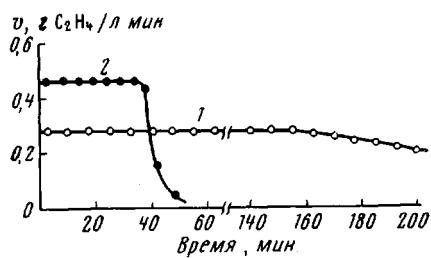


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации этилена в среде хлористого этила при 20° на каталитических системах А (1) и Б (2).  $[C_2H_4] = 0,075 \text{ моль/л}$ ;  $[(C_5H_5)_2TiCl_2] = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ ;  $Al/Ti = 10$

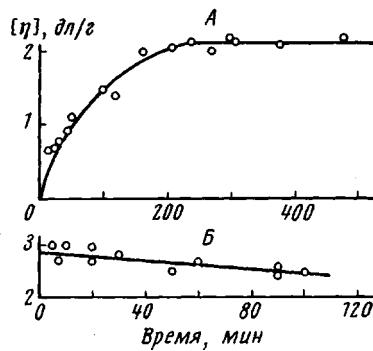


Рис. 2. Изменение характеристической вязкости полиэтилена во времени  
Условия синтеза: 20°,  $[C_2H_4] = 0,075 \text{ моль/л}$  для системы А и  $0,25 \text{ моль/л}$  для системы Б,  $[(C_5H_5)_2TiCl_2] = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ ,  $Al/Ti = 10$

Проведенное исследование влияния продолжительности полимеризации на характеристическую вязкость образующихся полимеров показало, что характер изменения ее во времени для этих каталитических систем различен (рис. 2). Если для системы А характеристическая вязкость полимера растет в течение всего процесса полимеризации, то для системы Б она достигает своего максимального значения через 3–4 мин. от начала полимеризации и в дальнейшем имеет небольшую тенденцию к понижению. Последнее связано с накоплением в реакционной зоне  $(C_2H_5)AlCl_2$ , в присутствии которого идет образование полимера с несколько более низким молекулярным весом.

При определении молекулярного веса полимеров, полученных при одинаковых условиях (температура, давление и т. д.), оказалось, что молекулярный вес полиэтилена, синтезированного на системе А, примерно в четыре раза выше, чем у полиэтилена, полученного на системе Б. Его значение практически совпадает с величиной молекулярного веса для низкомолекулярного максимума на дифференциальной кривой МВР полиэтилена, полученного на системе А.

Таким образом, наше предположение о существовании двух типов активных центров при полимеризации этилена на гомогенной каталитической системе

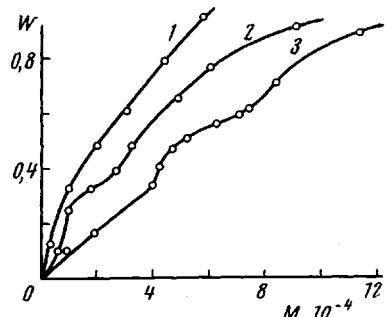


Рис. 3. Влияние времени полимеризации на МВР полиэтилена  
Условия синтеза: 20°,  $[(C_5H_5)_2TiCl_2] = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ ,  $Al/Ti = 10$ ,  $[C_2H_4] = 0,075 \text{ моль/л}$ : 1 – 15, 2 – 30, 3 – 60 мин. W – кумулятивный вес фракций

### Результаты фракционирования полимеров \*

Время по- лимериза- ции, мин.	$[\eta]$ , дл./г	Мол. вес	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$P^+$	$B^+$
15	0,63	27 000	2,6	—	1,5
30	0,78	37 000	2,4	38	1,6
60	1,10	63 500	2,2	57	2,3

\*  $P^+$  — доля полимера, приходящаяся на низкомолекулярный максимум, вес. %;  $B^+$  — число полимерных цепей в расчете на моль  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ .

$(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$  в среде хлоралкилов находит еще одно подтверждение в наблюдаемой различной зависимости молекулярного веса полимера от времени для названных выше систем и в различном молекулярном весе образующихся полимеров.

Дополнительным свидетельством в пользу этого предположения служит изменение характера МВР полиэтилена, синтезированного на системе А. Если в процессе полимеризации происходит необратимая гибель одних активных центров и превращение их в другие активные центры, то можно ожидать изменения характера МВР во времени, а именно, должен наблюдаться переход унимодального МВР в бимодальное. Как следует из рис. 3, на котором представлены интегральные кривые МВР полимеров, полученных за 15, 30 и 60 мин., характер МВР становится бимодальным уже через 30 мин. от начала полимеризации. Со временем возрастает весовая доля полимера, относящаяся к низкомолекулярному максимуму, на кривой МВР. Наблюдается сужение МВР, оцениваемое по отношению  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ , и возрастание числа полимерных цепей в расчете на моль исходного  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  (таблица). В отсутствие регенерации активных центров число полимерных цепей стремилось бы к единице.

### Выводы

1. Показано, что при полимеризации этилена в среде хлористого этила на системе  $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$  молекулярный вес полимера возрастает, а на системе  $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)AlCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$  уменьшается при увеличении продолжительности полимеризации.

2. Установлено, что характер молекулярно-весового распределения полиэтилена, полученного на системе  $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ , в процессе полимеризации изменяется от унимодального к бимодальному.

3. Полученные экспериментальные данные подтверждают гипотезу о существовании двух типов активных центров при полимеризации этилена на системе  $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$  в среде хлористого этила.

Филиал Института химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
28 VII 1969

### ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Белов, С. К. Калточихина, Л. И. Атанасова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 8, 1852, 1966.
- Г. П. Белов, А. П. Лисицкая, Н. М. Чирков, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, № 11, 2650.
- J. C. Schen, J. Amer. Chem. Soc., 81, 91, 1959.
- И. Н. Мешкова, Г. П. Белов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Пласт. массы, 1963, № 7, 9.
- Г. П. Белов, Н. Б. Богомолова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Кинетика и катализа, 8, 265, 1967.
- Г. П. Белов, А. П. Лисицкая, Н. М. Чирков, В. И. Цветкова, Высокомолек. соед., А9, 1269, 1967.