

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1975

УДК 539.2:541.64:547.25

### О СТРУКТУРООБРАЗОВАНИИ ПОЛИЭТИЛЕНА В ХОДЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

*Л. Д. Ужинова, О. А. Палеев, Н. А. Платэ,  
Б. Г. Ричмонд*

Изучены особенности структурообразования полиэтилена, полученного в условиях координационно-ионной полимеризации на комплексных катализаторах  $TiCl_4$  и нерастворимого в реакционной среде металлоорганического компонента на основе фенильных производных лития, алюминия, галлия и индия. Характер надмолекулярных структур полиэтилена зависит от кристалличности металлоорганического компонента катализатора. Эти структуры достаточно стабильны и определяют различные механические свойства полиэтилена в блоке после переплавления при одинаковых: химическом строении цепи, степени разветвленности, характеристической вязкости, МВР и параметрах решетки. При неизменности характера надмолекулярных структур молекулярный вес полиэтилена возрастает с уменьшением концентрации  $TiCl_4$ .

В литературе известен ряд работ, посвященных изучению структурообразования полимеров непосредственно в процессе их синтеза (см., например, обзор [1]). Полимеризация  $\alpha$ -олефинов на гетерогенных катализаторах в большинстве случаев идет в суспензионном режиме, при котором образующийся продукт практически готов к дальнейшей переработке, и поэтому управление формирующейся надмолекулярной структурой образующегося полимера представляет весьма важную задачу. Изучение надмолекулярной структуры ПЭ в процессе его синтеза было проведено в [2, 3], однако авторы ограничились лишь структурными исследованиями, не выяснив стабильности образующихся структур и корреляции их с механическими свойствами полимера.

Подавляющее большинство работ по исследованию полимеризационных процессов на комплексных катализаторах проведено с растворимым металлоорганическим компонентом. Образующаяся в таких условиях гетерофаза создается на основе различных форм четырехвалентного и трехвалентного титана.

В данной работе исследованы некоторые аспекты структурообразования полиэтилена в ходе его синтеза и влияние образующихся надмолекулярных структур на механические свойства полимера в блоке. В качестве гетерогенных катализаторов ионно-координационного типа выбраны нерастворимые в реакционной среде фенильные производные лития и алюминия и не описанные ранее в качестве компонентов катализатора фенильные производные галлия и индия, взаимодействовавшие с  $TiCl_4$ .

Все операции с металлоорганическими соединениями проводили в предварительно отожженной стеклянной аппаратуре в атмосфере сухого чистого инертного газа.

Получение фенильных производных лития, алюминия, индия и галлия проводили по известным методикам [4] \*. Приготовление катализатора и саму реакцию полиме-

\* В экспериментальной части работы принимали участие А. Г. Пономаренко и Н. В. Космачева.

ризации проводили на стеклянной цельнопаянной установке, состоящей из системы осушки и очистки этилена и аргона, реометра, блока манипуляций и реактора. Реакцию проводили в *n*-гептане, очищением по методикам [5]. Все жидкие реагенты вводили в реакционную систему с помощью сифонов. Во всех опытах суммарная на-веска катализатора была одинаковой (10 г). Реакцию прекращали, добавляя в систему освобожденный от кислорода метанол. Очистку полимеров от остатков катализатора проводили, многократно промывая их разбавленной азотной кислотой, гептаном и метанолом при комнатной температуре. Зольность полученных образцов составляла 0,02–0,03 %.

Характеристическую вязкость растворов ПЭ оценивали вискосиметрически в декалине при 140°. МВР образцов ПЭ оценивали методом скоростной седиментации на высокотемпературной ультрацентрифуге Г-120 (фирма МОМ, Венгрия) в  $\alpha$ -бромнафталине, температура измерений 110° при скорости вращения ротора 40 000 об/мин. Измерения проводили для трех различных концентраций полимера (1,5; 2 и 3 мг/мл) с последующей экстраполяцией на бесконечное разбавление. Обработку седиментационных кривых проводили по методу, предложенному в [6].

ИК-спектры порошка и пленок ПЭ снимали на спектрометре UR-10. Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на дифрактометре УРС-55 ИМ.

Теплоты и температуры плавления образцов ПЭ определены методом калориметрической термографии. Измерения были проведены во ВНИИВе на установке, конструкция которой сочетает в себе принципиальную схему сканирующего калориметра и калориметра Кальве. Образцы готовили в виде таблеток холодным прессованием исходных порошков.

Исследование структуры полимеров проводили на сканирующем электронном микроскопе типа Hitachi HSM-2. Предварительно подвергнутые ультразвуковому диспергированию в течение 1 часа образцы наносили на покровные стекла с колloidиевой подложкой и напыляли золотом до образования проводящего слоя.

Для механических испытаний был выбран метод одноосного растяжения полимерных пленок на лабораторном динамометре с терmostатирующей камерой. Растяжение проводили с постоянной скоростью 9,5 м/мин при  $60 \pm 1^\circ$ . Пленки для испытаний готовили, прессуя исходный порошок при 185° в атмосфере сухого инертного газа (заведомо выше температуры текучести ПЭ). Длина рабочей части пленок 3 мм, толщина 170–180 мкм. Пленки промеряли микрометром по всей площади и рассматривали под увеличительным стеклом для оценки однородности.

Сравнивая активность катализаторов с металлоорганическим компонентом в ряду фенильных производных металлов третьей группы (табл. 1), можно сделать вывод, что в принципе такие каталитические системы работают, но в ряду Al—Ga—In активность их резко падает. Ввиду малой активности катализаторов на основе индия и галлия для дальнейшего исследования были выбраны каталитические системы на основе фенильных производных лития и алюминия. Эти соединения отличаются не только природой металла, но и степенью кристалличности. Микроскопические исследования кристаллов  $C_6H_5Li$  и  $(C_6H_5)_3Al$ , проведенные на поляризационном микроскопе МИН-8 в стеклянных плоских кюветах в атмосфере сухого чистого аргона, показали, что фениллитий находится в виде крупных кристаллов длиной 300–500 мкм и шириной 100–200 мкм с достаточно ровными гранями; трифенилалюминий — мелкодисперсный порошок с частицами неправильной формы.

Для структурных исследований и механических испытаний были выбраны образцы I (ПЭ-I) и 6 (ПЭ-II). Будучи получены в одинаковых условиях синтеза, они значительно различались по степени дисперсности, форме и структурированности частиц. Исследование образцов ПЭ-I и ПЭ-II с помощью ИК-спектроскопии по методу компенсации ИК-поглощения [7] показало, что степень разветвленности их макромолекул весьма незначительна, одинакова для обоих образцов и составляет  $\sim 1,5$  метильной группы на 1000 атомов углерода в цепи.

Рентгенографическое исследование порошков ПЭ показало достаточно высокую степень их кристалличности, составлявшую 78% для ПЭ-I и 63% для ПЭ-II. Параметры элементарной ячейки для каждого образца, рассчитанные из дифрактограмм, имели следующие значения:  $a=7,48$ ,  $b=4,94$ ,  $c=2,53$  Å для ПЭ-I и  $a=7,48$ ,  $b=4,94$ ,  $c=2,54$  Å для ПЭ-II. Эти значения хорошо совпадают с литературными данными [8] для ромбической решетки ПЭ.

Таблица 1

Характеристики полученных образцов ПЭ и процесса полимеризации этилена на различных катализитических системах

Образец, №	Катализатор *	T, °C	Продолжительность реакции, часы	Выход г/металлоорганического компонента	$[\eta]_{140^\circ}, \text{дл/г}$
1	$\text{TiCl}_4-\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$	(1 : 1)	25	6	3,70
2	»	(1 : 5)	25	6	2,80
3	»	(1 : 10)	25	6	3,00
4	»	(1 : 15)	25	6	2,50
5	»	(1 : 20)	25	6	3,70
6	$\text{TiCl}_4-(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Al}$	(1 : 1)	25	6	2,09
7	$\text{TiCl}_4-(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{In}$	(1 : 1)	70	16	0,70
8	$\text{TiCl}_4-(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ga}$	(1 : 1)	75	16	0,19

\* В скобках приведено мольное соотношение компонентов катализатора.

Таблица 2

Теплоты и температуры плавления ПЭ-І и ПЭ-ІІ

Образец	Условия обработки	Интервал плавления, °C *	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{кал/г}$
ПЭ-І	Первое плавление	127—137—145	54,5±0,5
ПЭ-ІІ	Повторное плавление	118—132—137	33,1±0,5
ПЭ-І	Повторное плавление	120—135—142	35,6±0,5
ПЭ-ІІ	после охлаждения	124—132—142	28,1±0,5

\* Среднее число — температура пика термограммы.

Как видно из рис. 1, МВР для ПЭ-І и ПЭ-ІІ унимодально, и отношение  $M_z/M_w$  равно 2,3 и 2,1 соответственно.

Практически идентичные молекулярные характеристики двух образцов ПЭ позволили провести сравнительное изучение характера их морфологии, сформировавшейся непосредственно в процессе синтеза полимеров.

Различия термодинамических параметров ПЭ-І и ПЭ-ІІ (табл. 2) при одинаковых молекулярных характеристиках и кристаллической решетке должны быть связаны с характером гетерогенной полимеризации этилена на различных катализитических системах.

Это подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями надмолекулярной структуры исходных образцов, проведенными на сканирующем электронном микроскопе. Как видно из рис. 2, а, б, ПЭ-І имеет ярко выраженную высокупорядоченную фибрillярную структуру. Видна четкая параллельная упаковка агрегатов фибрилл, которые укладываются в более крупные образования также волокнистого характера с примерно одинаковой толщиной по всей длине. Образец ПЭ-ІІ — это совсем другие крупные образования, волокнистый характер в которых выражен весьма слабо.

Таким образом, более высокоупорядоченной структуре ПЭ-І соответствует более высокая температура плавления и большая  $\Delta H_{\text{пл}}$  в сравнении с теми же параметрами для ПЭ-ІІ, имеющего другую морфологию. При повторном плавлении уже однократно плавленных образцов ПЭ эти различия в значениях термодинамических параметров (табл. 2) для ПЭ-І и ПЭ-ІІ еще существуют, хотя и много меньше, чем в ходе первого плав-

ления. Такое значительное снижение  $\Delta H_{\text{пл}}$  для ПЭ-І связано с глубоким разрушением его исходной упорядоченной структуры при плавлении. По-видимому, можно допустить, что при данных конкретных условиях плавления (скорость нагрева 0,5 град/мин, нагрев образца до 150°, время нахождения образца выше температуры плавления ~20 мин.) расплав ПЭ-І сохраняет некоторую «память», что при последующей кристаллизации из расплава оказывает влияние на формирование надмолекулярной структуры.

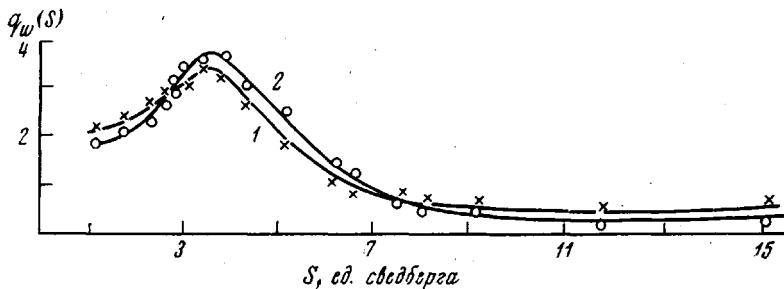


Рис. 1. Распределение по коэффициентам седиментации  $S$  образцов полиэтилена: 1 – ПЭ-І, 2 – ПЭ-ІІ

ры переплавленного образца. Исходная надмолекулярная структура ПЭ-ІІ, по-видимому, не обладает подобной стабильностью в расплаве.

При проведении динамометрических испытаний пленок, приготовленных из этих образцов ПЭ, было обнаружено значительное различие в их механическом поведении.

Как видно из табл. 3, пленки ПЭ-І и ПЭ-ІІ, приготовленные после однократного плавления, значительно различаются по величине максимального удлинения при разрыве  $l$  и прочности на разрыв  $\sigma$ . Если учесть, что

Таблица 3  
Результаты динамометрических испытаний пленок ПЭ

Образец	Способ переработки	$d$ , $\text{г}/\text{см}^3$	$\sigma$ , $\text{кГ}/\text{см}^2$	$l$ , %
ПЭ-І	1-е плавление	0,948	250	1770
	3-е плавление	0,934	240	1740
	5-е плавление	0,934	230	1660
	Перерастворение в декалине	0,938	220	1460
ПЭ-ІІ	1-е плавление	0,932	180	1580
	3-е плавление	0,933	190	1600
	5-е плавление	0,933	195	1650
	Перерастворение в декалине	0,932	200	1440

молекулярные характеристики этих образцов практически одинаковы и условия формирования пленок те же, то причина различия поведения пленок должна заключаться в их предыстории, связанной с первоначальной исходной структурой порошков ПЭ, сформированной в ходе их синтеза. Если это действительно так, то при разрушении исходной надмолекулярной структуры эти различия в механических свойствах должны нивелироваться. Для проверки такого предположения образцы ПЭ-І и ПЭ-ІІ подвергались многократному переплавлению при 185° с выдержкой в течение 15 мин., а также перерастворению в декалине в атмосфере сухого аргона с выдержкой в течение 2 час. Контрольные опыты показали, что измене-

ния молекулярного веса при таких режимах переработки весьма незначительны. Так, в частности, после перерастворения в декалине характеристическая вязкость растворов не менялась вовсе, а после пятикратного переплавления она составляла для ПЭ-І 0,98 и для ПЭ-ІІ 1,03 дL/g соответственно по сравнению с 1,09 и 1,15 дL/g до переработки. Действительно, при последующих плавлениях образцов (табл. 3) механические показатели пленок ПЭ-І и ПЭ-ІІ сходятся примерно к одинаковым значениям.

К аналогичным эффектам приводит разрушение исходной надмолекулярной структуры ПЭ-І и ПЭ-ІІ при перерастворении образцов в декалине с последующим формированием из них пленок. Электронно-микроскопические исследования порошков ПЭ, полученных после перерастворения, действительно подтверждают, что характер надмолекулярных структур ПЭ-І и ПЭ-ІІ становится практически одинаковым — это крупные образования, фибриллярный характер которых выражен весьма слабо (рис. 2, в, г). При динамометрических испытаниях пленок, приготовленных из перерасстворенных образцов, уже после однократного плавления не было обнаружено заметного различия в их механическом поведении (табл. 3).

Объяснения подобным структурным эффектам в ПЭ, полученном на гетерогенных катализитических системах, по-видимому, следует искать в специфическом влиянии твердой поверхности металлоорганического компонента катализатора на формирование морфологии образующегося полимера. Являясь алкилирующим агентом хлорида титана, т. е. составной частью активного комплекса, твердая поверхность кристаллов одновременно выполняет функции своеобразной «матрицы», в значительной степени влияющей на характер формирующейся одновременно с ростом макромолекул надмолекулярной структуры ПЭ. На более совершенных кристаллах фениллития формируется высокоупорядоченная структура ПЭ-І, на мелких бесформенных частицах трифенилалюминия — неупорядоченная структура ПЭ-ІІ.

Таким образом, меняя химическую природу нерастворимого в реакционной среде металлоорганического компонента катализатора, а также его кристалличность, можно управлять надмолекулярной структурой образующегося ПЭ без изменения его молекулярных характеристик.

Молекулярные характеристики ПЭ, полученного в условиях полимеризации на катализаторах типа Циглера — Натта, как известно [8], зависят от соотношения компонент катализатора. В изученных нами системах на примере  $TiCl_4$ — $C_6H_5Li$  наблюдалось, что уменьшение концентрации титанового компонента сопровождается увеличением молекулярного веса образующегося ПЭ (табл. 1). Однако, как показали электронно-микроскопические исследования (рис. 2, а, д), вид, форма и характер надмолекулярных структур образцов ПЭ, полученных при соотношениях компонент катализатора  $TiCl_4$ — $C_6H_5Li=1:1$  и  $1:20$ , практически одинаковы. Примечательно, что при значительном увеличении молекулярного веса выход полимера в расчете г/г фениллития остается практически одинаковым (табл. 1).

Совокупность полученных в работе данных позволяет с достаточной уверенностью утверждать, что в изученных нами катализитических системах с твердым нерастворимым металлоорганическим компонентом и  $TiCl_4$  на характер формирующихся надмолекулярных структур ПЭ влияет поверхность гетерофазы металлоорганического компонента, являющегося носителем активных центров полимеризации.

Авторы выражают благодарность Н. И. Шевердиной и Г. В. Зениной за помощь при синтезе металлоорганических соединений, С. Я. Френкелю за содействие в оценке МВР, Э. З. Файнбергу за помощь в проведении калориметрических измерений и интерес к работе, а также Г. Н. Давидовичу за помощь в проведении исследований надмолекулярной структуры полимеров с применением сканирующей электронной микроскопии.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
22 IX 1973

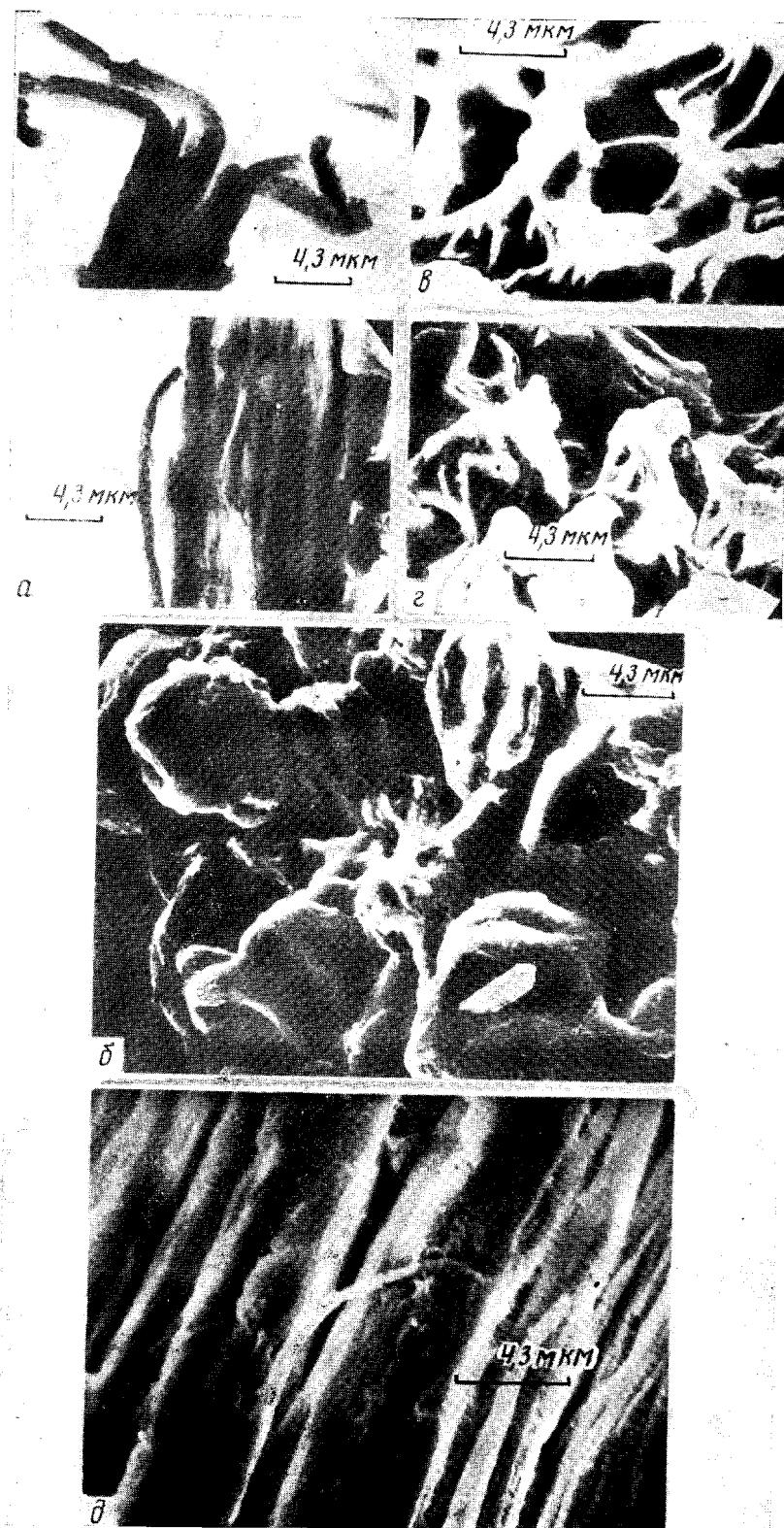


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии порошков полиэтилена:

а, в — ПЭ-І; б, г — ПЭ-ІІ (а, б — порошки получены в процессе синтеза, в, г — порошки после перерастворения в декалине); д — ПЭ, полученного при соотношении  $TiCl_4 : C_6H_5Li = 1 : 20$

## ЛИТЕРАТУРА

1. *P. Blais, R. Manley, J. Polymer Sci., 6, A-1, 298, 1968.*
  2. *B. А. Каргин, Д. Н. Борт, Б. П. Штаркман, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., 6, 189, 1964.*
  3. *Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Нефтехимия, 4, 572, 1964.*
  4. *Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Докл. АН СССР, 77, 621, 1951; Ж. общ. химии, 85, 392, 1953; Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1953, 290; А. Н. Несмеянов, Н. Н. Новикова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1942, 372.*
  5. *A. Вайсбергер, Э. Проскаузэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.*
  6. *С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.*
  7. *J. Willbourn, J. Polymer Sci., 34, 659, 1959.*
  8. Сб. Полиэтилен и другие полиолефины, под ред. П. В. Козлова, Н. А. Платэ, «Мир», 1964.
-