

Рис. 2. Термомеханические кривые сополимеров с циклогексасилоксановыми фрагментами в цепи. Постоянно приложенная нагрузка 0,05 МПа, скорость нагревания 5 град/мин. II', VII' и VIII' – соответствующие сополимеры с тетрасилоксановыми циклами между линейными диметилсилоксановыми отрезками [1]. Значения R и n, как в сополимерах II, VII и VIII

Как видно из рис. 2, введение циклогексасилоксановых фрагментов вместо циклотетрасилоксановых в линейную диметилсилоксановую цепь при одинаковой длине последней ($n=2$ и 4) приводит к повышению температуры стеклования этих полимеров. Замена метильных групп в силесскиоксановом звене циклогексасилоксанового фрагмента на фенильные группы (рис. 2) также сопровождается ростом температуры стеклования, что согласуется с данными работы [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А., Ногайдели А. И., Слонимский Г. Л., Левин В. Ю., Макарова Н. Н., Квачев Ю. П., Мукбаниани О. В. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 5, с. 359.
2. Wu T. C. Pat. 3264259 (USA).—Printed in Chem. Abstrs, 1966, v. 63, p. 4893.
3. Меладзе С. М., Мукбаниани О. В., Хананашвили Л. М. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, № 7, с. 1624.
4. Bostick E. E. Polymer Preprints, 1969, v. 10, № 2, p. 377.
5. Thomas T. H., Kendrick T. C. J. Polymer Sci. A-2, 1969, № 7, p. 537.
6. Alexander G., Garzo G. Chromatography, 1974, v. 7, № 5, p. 225.
7. Андрианов К. А., Слонимский Г. Л., Жданова С. А., Левин В. Ю., Цванкин Д. Я., Квачев Ю. П., Оболонкова Е. С., Макарова Н. Н., Мукбаниани О. В., Белаццева Е. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1507.

Тбилисский государственный
университет

Поступила в редакцию
16.IX.1982

УДК 541(64+24):546.821

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО НА НАНЕСЕННОМ ТИТАНМАГНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

*Будтов В. П., Семенова А. С., Пономарева Е. Л.,
Степанович Л. Г., Злотников Л. М.*

Создание новых высокопроизводительных процессов получения ПЭ низкого давления, улучшение качества материала требует более глубокого понимания взаимосвязи между условиями синтеза и молекулярными характеристиками ПЭ, в частности ММР, в значительной степени предоп-

ределяющим условия переработки материала и его последующее применение в изделиях. Известно, что в отличие от применения классических катализаторов Циглера – Натта использование для полимеризации этилена соединений титана на магнийсодержащих носителях, в частности титанмагниевом катализаторе (ТМК), приводит к получению ПЭ с относительно узким ММР, что связано с фиксацией титана на твердой поверхности и сокращением числа реакций ограничения роста цепи [1]. Однако в связи с трудностью определения ММР полиэтилена вопрос взаимосвязи ММР с параметрами процесса полимеризации количественно исследован недостаточно. В данной работе изучено ММР полиэтилена, полученного на титанмагниевом катализаторе ТМК-1 (1% Ti), рассмотрено влияние на ММР температуры полимеризации, давления этилена и водорода, а также концентрации ТМК. Определены некоторые константы, характеризующие основные элементарные акты процесса полимеризации на этом катализаторе.

Приготовление ТМК-1 проводили в соответствии с работой [2]. Полимеризацию проводили в лабораторном реакторе периодического действия объемом 1,5 л из нержавеющей стали с якорной мешалкой, снабженном паровой рубашкой и штуцерами для загрузки катализатора, растворителя и подачи этилена и водорода. Удаление кислорода и адсорбированной на стенах автоклава влаги проводили перед опытом поочередным заполнением этиленом и вакуумированием при температуре выше 100° не менее 2 раз. Продутый аргоном растворитель (*н*-гексан), осущененный над окисью алюминия и цеолитом NaX (содержание кислорода и влаги 6–10 ppm), подавали в автоклав вместе с алкилом алюминия, после чего нагревали и термостатировали автоклав с включенной мешалкой. После насыщения бензина водородом и этиленом при заданном давлении разбивали ампулу с катализатором и начинали отсчет падения давления в буферной емкости с этиленом. Количество поглощенного этилена уточняли в конце опыта взвешиванием полимера. Температуру поддерживали регулированием расходов воды и пара, подаваемых в водопаросмеситель и далее в рубаш-

Условия полимеризации, ПТР и молекулярно-массовые характеристики образцов ПЭ, полученного на катализитической системе ТМК-1 – ДИБАГ

Образец, №	Общее давление, атм	Т°	Содержание H_2 в газовой фазе, %	[TMK], г/л	[ДИБАГ], г/л	$[H_2] \cdot 10^2$ в растворе, моль/л	c_H/c_0 в растворе, моль/моль $\times 10^2$	ПТР, г/мин	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	M_z/M_w
1	10,5	80	5,4	0,06	0,6	0,36	0,72	0,1	54	260	4,9	3,5
2	12	80	13,4	0,054	0,6	1,1	1,92	0,91	31	177	5,7	4,4
3	14	80	26,6	0,066	0,6	2,7	4,44	4,49	20,5	126	6,1	5,5
4	16	80	40	0,056	0,6	4,84	8,33	18,3	11	59	5,6	5,7
5	14	60	24	0,056	0,6	2,21	2,70	1,83	26	154	5,9	4,3
6	14	40	28	0,14	0,6	2,28	2,18	0,05	31	210	6,9	—
7	14	80	28	0,05	0,4	2,88	4,83	4,46	18	112	6,3	—
8	14	80	22	0,09	0,4	2,3	3,76	12,65	15	105	6,9	5,7
9	6,5	80	28	0,1	0,6	1,12	5,49	17,2	11	106	9,6	—

Примечание. ДИБАГ – диизобутилалюминийгидрид. Показатель текучести расплава (ПТР) полиэтилена определяли при нагрузке 5 кг и температуре 190°.

ку реактора. Содержание водорода в газовой смеси контролировали по окончании опыта хроматографически. При изучении влияния концентрации водорода давление этилена оставляли постоянным (таблица, образцы 1–4). Свойства полимера определяли по стандартным методикам.

Гель-хроматографический анализ образцов ПЭ высокой плотности проводили на гель-хроматографе фирмы «Waters-200» в *o*-дихлорбензоле при 135° на колонках, наполненных макропористым стеклом МПС-1600, МПС-250 и силикагелем с диаметром пор 20 Å. Скорость потока растворителя 1 мл/мин, концентрация исследованных проб ~0,23 вес.%; для предотвращения термодеструкции образцов в растворы добавляли ионол (~0,1 вес.%). Измерения распределения по элюационному объему каждого образца проводили не менее 3 раз. Калибровку хроматографических колонок по ММ осуществляли по охарактеризованным независимым способом фракциям ПЭ низкого давления и стандартному образцу SRM 1475 [3].

Равновесные концентрации этилена c_0 и водорода c_H в растворе *н*-гексана рассчитывали на ЭВМ по методу ЧАО и Сидера [4].

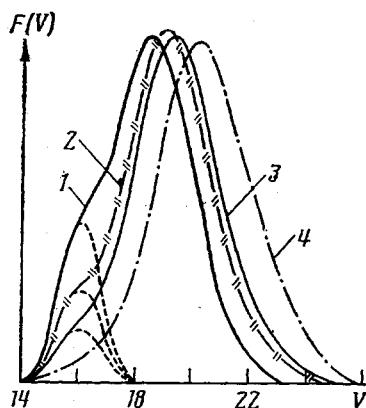


Рис. 1

Рис. 1. Нормированные хроматограммы образцов ПЭ, полученных при различном соотношении c_H/c_a (штриховые линии соответствуют высокомолекулярным субмаксимумам, номера кривых — номерам образцов в таблице)

Рис. 2. График зависимости v от отношения c_H/c_a (цифры соответствуют номерам образцов в таблице)

В таблице приведены условия полимеризации, ПТР и молекулярно-массовые характеристики образцов ПЭ.

На рис. 1 представлены хроматограммы образцов ПЭ, полученных при варьировании мольной доли водорода в газовой фазе при постоянном давлении этилена. Это существенно асимметричные кривые, имеющие более или менее выраженный субмаксимум в высокомолекулярной области. Асимметрия кривых в значительной степени уменьшается с ростом содержания водорода в растворе, причем происходит это за счет уменьшения «интенсивности» субмаксимума без изменения его положения на оси элюационных объемов. С ростом величины соотношения c_H/c_a в растворе отношение v площади основной части хроматограммы к площади однотипно формально выделяемого высокомолекулярного субмаксимума линейно возрастает (рис. 2, точки 1—4), уменьшаются значения средних ММ, а значение полидисперсности M_w/M_n проходит через максимум (таблица, образцы 1—4).

Наличие высокомолекулярного субмаксимума на хроматограмме не является однозначным признаком полимодальности ММР. Действительно, хроматограмма $F(V)$ отражает распределение массы вещества по параметру V , связанному с ММ через логарифмическую зависимость $\lg M = -f(V)$, и при пересчете $F(V)$ в ММР неизбежна операция деления ординат хроматограммы на соответствующие значения ММ. Понятно, что должны быть выполнены определенные жесткие условия, чтобы после операции деления в высокомолекулярной части ММР сохранился субмаксимум. Для изученных образцов при переходе от хроматограмм к кривым дифференциальных ММР субмаксимумы проявляются в виде более или менее выраженных высокомолекулярных «хвостов» унимодальных кривых (рис. 3). Это согласуется с принятой ранее для нанесенных титанмагниевых катализаторов псевдоодноцентровой кинетической схемой, когда все активные центры характеризуются близкими значениями константы скорости роста цепи [1, 5].

Проведение полимеризации этилена в изотермических условиях в кинетической области обеспечивает постоянство во времени концентраций мономера и водорода у активных центров. Для ТМК-1 после короткого периода инициирования и вплоть до появления диффузионных затруднений, вызванных накоплением значительного количества полимера, скорость полимеризации приблизительно стационарна [6]. Известно, что в присутствии соединений магния ($MgCl_2, MgO$) существенно замедляется

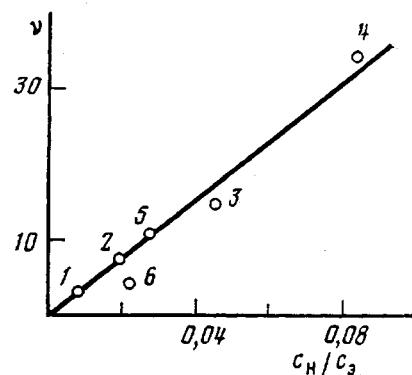


Рис. 2

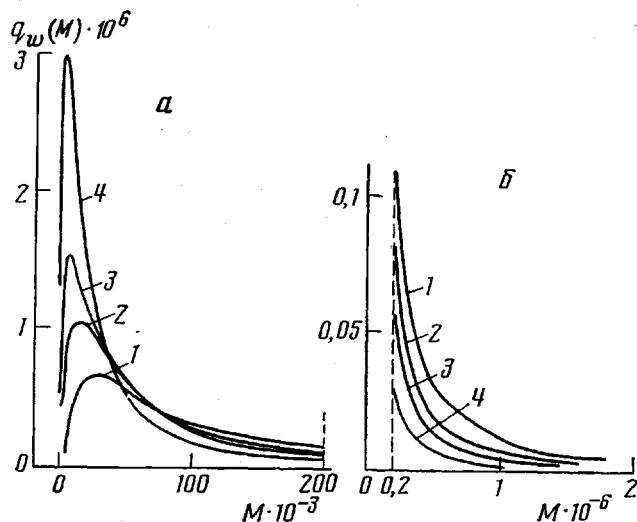


Рис. 3. Дифференциальные ММР образцов 1–4 в интервалах изменения ММ от 0 до $2 \cdot 10^5$ (а) и от $2 \cdot 10^5$ до $2 \cdot 10^6$ (б)

скорость восстановления Ti^{4+} в Ti^{3+} [5]. Поскольку бимолекулярные обрывы у фиксированных на носителе активных центров практически отсутствуют, а обрыв цепей, связанный с переносом цепи на мономер, водород или с β -гидридным переносом, приводит к регенерации активных центров [6], можно предположить, что число участвующих в процессе полимеризации активных центров приблизительно постоянно во времени.

Таким образом, условия полимеризации можно приближенно считать стационарными. Если условно пренебречь реакциями ограничения роста цепи путем переноса на алюминийорганическое соединение и β -гидридного переноса, то в рамках простой кинетической модели полимеризации этилена, учитывающей реакции ограничения цепи путем передачи на мономер и водород, можно получить

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_m}{k_p} + \frac{k_H c_H}{k_p c_o}, \quad (1)$$

где \bar{P}_n – среднечисленная степень полимеризации; k_p , k_m и k_H – соответственно константы скоростей роста и передачи цепи на мономер и на водород; c_H и c_o – концентрации водорода и этилена в реакционной смеси, рассчитанные согласно работе [4]. На рис. 4 приведен график зависимости \bar{P}_n^{-1} от c_H/c_o . Из его анализа получаем

$$\frac{k_m}{k_p} = 3,2 \cdot 10^{-4}, \quad \frac{k_H}{k_p} = 2,6 \cdot 10^{-2}$$

при 80° и $p_o = 10$ атм.

По порядку величины относительные константы передачи цепи на мономер и на водород типичны для традиционных систем Циглера – Натта [8]. Однако, несмотря на указанное соответствие, следует признать, что использованная для расчетов кинетическая схема слишком упрощена. Действительно, данной кинетической модели, учитывающей только перенос цепи на мономер и водород, должно соответствовать наиболее вероятное ММР (распределение Флори) вида

$$q_n(M) = \alpha \exp(-\alpha M),$$

где $\frac{1}{\alpha} = \frac{k_p c_o}{k_m c_o + k_H c_H} = \bar{P}_n$ и $M_n : M_w : M_z = 1 : 2 : 3$ [9]. Однако наблюдавшиеся на самом деле величины отношения M_w/M_n и M_z/M_w (таблица, образ-

ци 1–4) значительно отличаются от величин $(M_w/M_n)_{\text{Флори}}=2,0$; $(M_z/M_w)_{\text{Флори}}=1,5$.

Для качественного объяснения отличия вида функции распределения по ММ от наиболее вероятной, а также экстремальной зависимости полидисперсности от концентрации $[H_2]$ в реакционной смеси следует предположить, что активные центры не являются достаточно однородными, как показано в работах [9–11] для других катализаторов. В частности, топохимические факторы могут вызвать непостоянство температурного поля на зерне катализатора, а фактическая неизотермичность процесса, в свою очередь, обусловливает различное соотношение констант роста и обрыва для различных активных центров, прежде всего различную чувствительность активных центров к водороду.

Таким образом, определенные выше относительные константы передачи цепи на мономер и на водород являются эффективными кинетическими

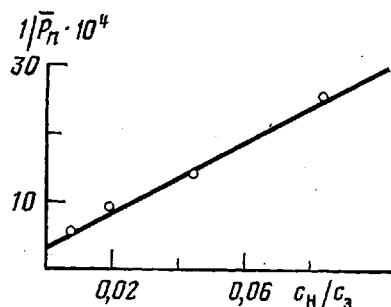


Рис. 4

Рис. 4. График зависимости \bar{P}_n^{-1} от отношения c_H/c_3 для образцов 1–4

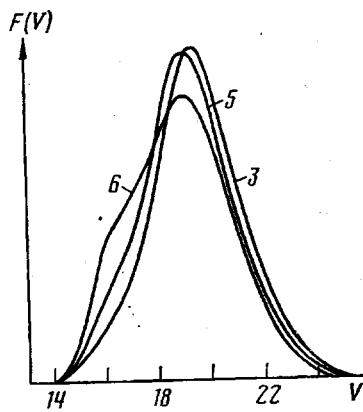


Рис. 5

Рис. 5. Нормированные хроматограммы образцов ПЭ, полученных при различных значениях температуры (номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице)

характеристиками, позволяющими приближенно оценивать параметры ММР в зависимости от состава реакционной смеси. Сравнение молекулярно-массовых характеристик образцов 2, 7 и 8 показывает, что при постоянных концентрациях ТМК и мономера решающее влияние на ММР оказывает величина соотношения c_H/c_3 , однако при приблизительно равных c_H/c_3 увеличение концентрации ТМК приводит к уменьшению значений средних ММ и уширению ММР. При одной и той же концентрации ТМК снижение общего давления в системе уменьшает среднечисленную ММ и несколько расширяет ММР (образцы 8 и 9), что связано с непропорциональным изменением концентрации этилена и водорода.

С увеличением температуры полимеризации от 40 до 80° при сохранении прочих равных условий наблюдается уменьшение значений средних ММ и некоторое сужение ММР (образцы 3, 5, 6). Как видно из рис. 5, при этом происходит аналогичное показанному на рис. 1 изменение формы хроматограмм, причем величина v изменяется в зависимости от c_H/c_3 в общем так же, как и для образцов 1–4. Выпадение образца 6 из общей зависимости, согласно нашим результатам, нельзя объяснить использованием при его синтезе более высокой концентрации ТМК (это, наоборот, должно было бы увеличить v). Если допустить, что v формально характеризует отношение массы ПЭ, полученного на различных формах активных центров, по-разному чувствительных к водороду, то понятной становится

линейная зависимость v от отношения c_H/c_s при постоянной температуре. При такой интерпретации экспериментальных данных рассчитанную эффективную величину относительной константы скорости обрыва цепи на мономере или на водороде следует рассматривать как суперпозицию соответствующих относительных констант скоростей для каждого из рассматриваемых видов активных центров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поляков А. В., Семенова А. С., Лейтман М. И., Парамонков Е. Я., Коробова Н. М., Стефанович Л. Г., Андреева И. Н., Наливайко Е. И., Злотников Л. М. Пласт. массы, 1976, № 12, с. 20.
2. Махтаруллин С. И., Захаров В. А., Ермаков Ю. И., Никитин В. Е., Сушилина А. Н., Сергеев В. А., Поляков А. В., Пилиповский В. И., Семенова А. С. А. с. 636020 (СССР). Опубл. в Б. И., 1978, № 45.
3. Будгов В. П., Пономарева Е. Л., Беляев В. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2152.
4. Давыдов А. Н., Коган С. И., Крейцер Т. В., Львовский В. Э., Тумина С. Д. В кн.: Полимеризационные процессы. Аппаратурное оформление и математическое моделирование. Л.: Пластполимер, 1976, с. 113.
5. Баулин А. А., Семенова А. С., Стефанович Л. Г., Чирков Н. М., Стадеев А. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 12, с. 2688.
6. Семенова А. С., Парамонков Е. Я., Стефанович Л. Г., Лейтман М. И., Злотников Л. М. В кн.: Полиолефины. Л.: Пластполимер, 1980, с. 43.
7. Чирков Н. М. Кинетика и константы элементарных актов полимеризации олефинов на комплексных катализаторах. М.: ИХФ АН СССР, 1970, с. 46.
8. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.-Л.: Наука, 1965, с. 33.
9. Визен Е. И., Якобсон Ф. И. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 927.
10. Вöhm L. L. Polymer, 1978, v. 19, № 5, p. 562.
11. Karol F. I., Brown G. L., Davison J. M. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 2, p. 413.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
11.X.1982

УДК 541.66:022.32

О КРИТЕРИЯХ ПОНЯТИЯ «ВЫСОКОНАПЛНЕННЫЙ ПОЛИМЕР»

Липатов Ю. С., Привалко В. П.

Получивший в последние годы широкое распространение термин «высоконаполненный полимер» (ВНП) автоматически подразумевает некое принципиальное (качественное) отличие ВНП от «обычных» наполненных полимеров, однако конкретное содержание понятия ВНП остается во многом неопределенным. Сходная неопределенность понятий «разбавленный раствор» и «концентрированный раствор», существовавшая в свое время в теории растворов полимеров, была устранена с помощью критерия, в соответствии с которым раствор может считаться разбавленным только до тех пор, пока не происходит полного заполнения объема макромолекулярными клубками при «критической» концентрации ϕ_c . Применительно к наполненным полимерам полное заполнение объема частичками наполнителя до их взаимного соприкосновения отвечает предельно возможному (для данного способа пространственного расположения частичек) объемному содержанию дисперской фазы ϕ_m , при котором наполненная система, естественно, теряет механическую устойчивость. Таким образом, конкретизация понятия ВНП требует определения такого диапазона