

механохимических реакций по гидролитическому механизму сменяется на гомолитический. Хорошее обезвоживание волокон исследованных полимеров возможно только при весьма высоких температурах порядка 650 К.

Таким образом, в настоящей работе методом масс-спектрометрии изучены начальные акты механодеструкции макромолекул АПА. Обнаружено образование в результате этих процессов летучих продуктов, на основе анализа которых предложены схемы механохимических реакций по гомолитическому и гидролитическому механизмам. Определено, что при гомолитическом характере разрушения наиболее вероятен первичный разрыв связи Ph—CO. Установлен факт значительного снижения термостабильности полимеров в результате их предварительной механической обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов Л. В., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1975. 253 с.
2. Поздняков О. Ф., Регель В. Р. В кн.: Современные физические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1982, с. 165.
3. Бутягин П. Ю. Успехи химии, 1984, т. 53, № 11, с. 1769.
4. Регель В. Р., Поздняков О. Ф., Амелин А. В. Механика полимеров, 1975. № 1, с. 16.
5. Романова Т. А., Левитес Л. М., Шаблыкин М. В., Богданов М. И., Кудрявцев Г. П. Хим. волокна, 1980, № 2, с. 27.
6. Галь А. Э., Перепелкин К. Е., Поздняков О. Ф., Юдин В. С. Хим. волокна, 1985, № 4, с. 14.
7. Калашник А. Т. Препринты III Междунар. симпос. по хим. волокнам, Калинин, 1981, т. 5, с. 61.
8. Галь А. Э., Закревский В. А., Перепелкин К. Е. Высокомолек. соед. А. 1984, т. 26, № 11, с. 2326.
9. Беляков В. К., Кособуцкий В. А., Коган Г. И., Кузнецов Г. А., Соколов Л. В. Высокомолек. соед. А. 1972, т. 14, № 9, с. 657.
10. Cornu A., Massot R. Compilation of Mass-Spectral Data. L: Heydenand Son, 1966, 420 р.
11. Роуленд С. Вода в полимерах. М.: Мир, 1984, с. 412.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР,
Ленинградский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского института
искусственного волокна

Поступила в редакцию
13.III.1985

УДК 541.(127+64):547.313

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С ГЕКСЕНОМ-1 В ПРИСУТСТВИИ НАНЕСЕННОГО ТИТАНМАГНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Становая С. С., Крейцер Т. В., Сигалова Г. С.,
Иванчев С. С.

Одним из наиболее перспективных и экономически выгодных направлений получения линейного полиэтилена низкой плотности является сополимеризация этилена с α -олефинами в режиме раствора [1–3].

Ранее при изучении кинетики сополимеризации этилена с гексеном-1 на хромокислом катализаторе в режиме раствора было показано, что введение гексена-1 в полимерную цепь по сравнению с пропиленом и α -бутиленом улучшает стойкость к растрескиванию полученных полимеров [3]. Однако активность и термостабильность хромокислых катализаторов значительно ниже, чем нанесенных титанмагниевых катализаторов (ТМК).

Сведения о сополимеризации этилена с гексеном-1 в режиме раствора на высокоеффективном и термостабильном ТМК отсутствуют.

Сополимеризацию проводили в автоклаве периодического действия объемом 1,5 дм³ в среде η -гексана, в интервале температур 160–180°, при давлении 3,5 МПа с использованием сырья полимеризационной чистоты. Содержание титана в используемом катализаторе составляло 3 вес.%. Концентрация ТМК 0,05–0,07 г/л, дизобутилалюминийгидрида, используемого в качестве активатора – 0,36–0,40 г/л. Концентрацию гексена-1 варьировали от 0,5 до 80 мол.% к растворенному этилену.

Регулирование плотности и молекулярной массы осуществляли на стадии синтеза варьированием количества вводимого гексена-1, температурой реакции и концентрацией водорода в реакционной зоне.

Физико-механические свойства, показатель текучести расплава (ПТР) и плотность полимеров определяли по соответствующим стандартным методам испытания, состав сополимеров – методом ИК-спектроскопии, молекулярно-массовые характеристики – методом ГПХ на хроматографе РС-200.

Свойства гомо- и сополимеров этилена с гексеном-1, полученных на катализаторе ТМК растворным методом

Количество гексена-1 в сополимере, мол.%	T°	Содержание H ₂ , мол.%	ПТР, г/10 мин	Предел текучести при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Плотность, кг/м ³	Степень кристалличности, %	Стойкость к растворению, ч
—	180	0,5	1,6	29	28	400	961	61	200
0,045	160	0,5	0,7	30	31	680	960	59	600
0,045	165	1,0	1,5	28	30	700	959	59	600
0,045	180	8,0	49,0	23	28	500	959	59	—
0,11	165	2,1	4,0	27	27	780	954	58	700
0,11	180	2,2	6,5	27	26	720	954	58	700
0,19	180	4,8	17,5	26	26	900	950	54	700
0,26	180	0,5	1,0	23	24	790	948	53	800
0,32	180	5,0	33,0	22	23	840	943	53	—
0,51	180	0,8	1,8	20	22	890	936	52	900
1,1	170	1,2	3,5	19	20	870	933	52	1000
1,65	180	1,9	9,3	18	24	840	930	51	1000
1,88	180	2,0	10,6	13	18	900	926	48	1000
4,0	180	2,6	23,6	10	17	880	923	30	—
6,5	180	2,8	48,9	6	9	900	919	25	—

Влияние условий сополимеризации на состав и свойства получаемых сополимеров иллюстрируется данными таблицы. При высокотемпературной сополимеризации незначительное изменение температуры реакции и содержания водорода позволяет варьировать ПТР сополимеров от 0,7 до 49 г/10 мин; изменение количества гексена-1 дает возможность в широких пределах менять степень кристалличности, плотность и физико-механические свойства сополимеров.

Сравнение полученных экспериментальных данных с результатами исследования сополимеризации этилена с гексеном-1 в режиме сусpenзии [5] свидетельствует о том, что повышение температуры реакции с 80 до 160° при одинаковом мольном соотношении сомономеров в реакционной зоне приводит к увеличению содержания гексена-1 в сополимере в 1,5–2 раза.

Как видно из рис. 1, с ростом содержания гексена-1 выход полимера и скорость сополимеризации вначале значительно возрастают. В отличие от гомополимеризации этилена скорость сополимеризации при постоянной температуре и давлении практически не изменяется во времени и зависит от начальной концентрации гексена-1, достигая максимального значения уже при содержании последнего 0,5 мол.%. При концентрации гексена-1 > 30 мол.% скорость сополимеризации понижается. Промотирующий эффект при введении гексена-1 в реакционную зону уже отмечали ранее при сополимеризации в режиме сусpenзии на катализаторах типа ТМК, хотя это не находило объяснения с точки зрения относительной ак-

тивности сомономеров в реакциях инициирования и роста. Изменение характера кинетических кривых, отмеченное в работе [5] при введении звеньев гексена-1, сводится к исчезновению индукционного периода. При полимеризации в режиме раствора этот эффект обнаружить не удалось, так как скорость полимеризации в диапазоне температур $>160^\circ$ возрастает настолько, что в случае гомополимеризации индукционный период не наблюдается. Концентрационный интервал, в котором реализуется промотирующий эффект, при растворной полимеризации значительно расширяется в сравнении с полимеризацией в режиме суспензии.

При сополимеризации олефинов по анионно-координационному механизму скорость реакции роста полимерной цепи может определяться пространственными затруднениями, зависящими от строения молекулы α -олефина. Поэтому брутто-скорость сополимеризации этилена с α -олефинами на классических циглеровских катализаторах, как правило, ниже скорости гомополимеризации этилена [6].

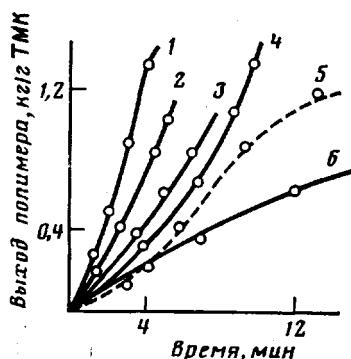
Можно предположить, что для реакции инициирования в присутствии каталитической системы типа ТМК лимитирующей стадией является не координация мономеров с образованием π -комплекса, а стадия внедрения мономера, связанная с образованием σ -связи металл — углерод. В этом случае гексен-1 в силу большей полярности связи может образовать более лабильный π -комплекс.

Кинетические кривые сополимеризации этилена с гексеном-1 на ТМК при давлении 3,5 МПа и 160° . Содержание гексена-1 в исходной смеси, мол. %: 1 — 0,5, 2 — 1, 3 — 5, 4 — 30, 5 — 0, 6 — 50

Стерические факторы при сополимеризации на ТМК, по-видимому, влияют только на скорость реакции роста полимерной цепи. В пользу этого предположения свидетельствует понижение скорости сополимеризации при дальнейшем увеличении содержания гексена-1 в реакционной смеси, что может быть связано со стерическими затруднениями при присоединении двух молекул гексена-1 подряд (рис. 1, кривая 5).

Предлагаемая интерпретация хорошо согласуется с найденными в настоящей работе значениями констант относительной активности гексена-1 и этилена в реакции сополимеризации в растворе на ТМК при 180° .

Константы сополимеризации определяли при изменении содержания гексена-1 в реакционной зоне от 0,5 до 80 мол. % от содержания этилена в растворе с последующей обработкой данных с помощью ЭВМ. При проведении расчетов использовали критерий применимости уравнения Майо — Льюиса к сополимеризации на комплексных металлогорганических катализаторах, предложенный в работе [7]. Расчетное значение $r_1 = 29 \pm 0,7$ получено на ЭВМ для 23 опытов (за исключением двух отбракованных по недостоверности, согласно критерию Шовене) двумя независимыми методами (методом безусловной оптимизации и алгоритмическим вариантом метода Файнемана — Росса) с точностью $\pm 3\%$. Относительно малая дисперсия значений r_1 позволяет утверждать, что при высокотемпературной сополимеризации этилена с гексеном-1 активные центры каталитической системы достаточно однородны по реакционной способности, и уравнение Майо — Льюиса можно считать применимым. Найденная величина произведения констант сополимеризации значительно больше единицы и равна 2,9 ($r_1 = 29 \pm 0,7$; $r_2 = 0,1 \pm 0,05$). Высокое значение произведения $r_1 \cdot r_2$ ($r_1 = 85$, $r_2 = 0,02$) определено для сополимеров этилена с гексеном-1 (СЭГ) и в режиме суспензии на каталитической системе $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_2N$ [8]. Известно, что блочность сополимеров коррелирует с их



составом. Поэтому для обогащенных этиленом СЭГ характерно чередование в цепи сополимера изолированных звеньев гексена-1 с последовательностями (блоками) звеньев этилена.

Сополимерам этилена с гексеном-1 свойственно некоторое сужение ММР по сравнению с гомополимером (M_w/M_n понижается от 12 до 6–7) за счет уменьшения доли высокомолекулярной фракции при содержании гексена-1 до 10 мол. % в реакционной зоне¹. Соответственно вследствие повышения содержания звеньев гексена-1 понижается значение предела прочности при разрыве. С другой стороны, стойкость к растрескиванию и удельная ударная вязкость сополимера значительно возрастают с увеличением разветвленности (таблица) в связи с изменениями надмолекулярной структуры [9].

Для количественной интерпретации полученных экспериментальных данных предложена математическая модель процесса сополимеризации на ТМК в режиме раствора. В модели учитываются различия в реакционной способности растущих цепей с последним присоединившимся звеном этилена C_1 и α -олефина C_s .

Катализитически активное соединение переходного металла C_1 участвует в реакциях инициирования с присоединением первой молекулы этилена C_1 или α -олефина C_s .

В зависимости от того, присоединяется следующее звено того же типа, что и предыдущее, либо иного, цепи, обозначенные C_2 , превращаются в C_3 и наоборот.

Ограничение цепи в модели описывается реакциями передачи на водород C_H , сомономеры (C_1 и C_s), а также реакцией деструктивного переноса на примеси C_5 с образованием неактивных соединений переходного металла Y .

Предполагали, что при передаче цепи на координированную молекулу водорода образуется макромолекула, прекратившая рост, и «гидридный» центр полимеризации, активность которого принимали равной активности исходного катализатора C_1 .

Центры полимеризации, образующиеся при передаче растущей цепи на мономер (C_1 или C_s), считали равными по активности растущим цепям C_2 или C_3 соответственно. Предполагалось, что примеси, дезактивирующие катализатор, C_5 поступают в зону реакции пропорционально (с коэффициентом A) скорости подачи мономера v .

Раздельное определение концентраций прореагированного этилена C_6 и α -олефина C_7 дает возможность в любой заданный момент времени рассчитать средний состав сополимера

$$Z = \frac{C_7}{C_6 + C_7},$$

а также среднечисленную молекулярную массу сополимера \bar{M}_n

$$\bar{M}_n = \frac{M_1 C_6 + M_2 C_7}{C_4},$$

где C_4 – содержание макромолекул, прекративших рост; M_1 и M_2 – молекулярные массы звена этилена и α -олефина соответственно.

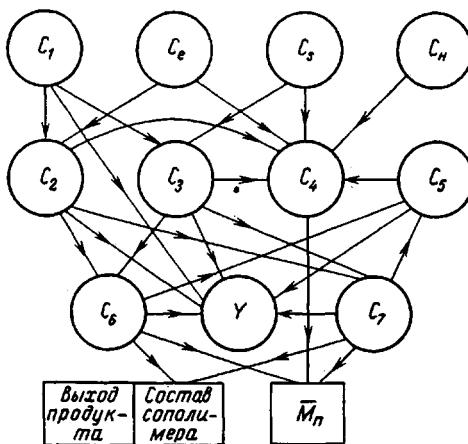
Математическая модель кинетики сополимеризации этилена с α -олефинами, построенная с учетом описанных выше элементарных реакций, проверена на адекватность при описании ионно-координационной сополимеризации в режиме суспензии [10] и представляет собой систему дифференциальных уравнений 7-го порядка

$$\frac{dC_1}{dt} = -C_1(k_1 C_1 + k_2 C_s + k_9 C_5) + C_H(k_7 C_2 + k_8 C_3) \quad (1)$$

¹ Авторы выражают признательность Е. Л. Пономаревой за определение ММР методом ГПХ.

$$\begin{aligned}\frac{dC_2}{dt} &= C_1(k_1C_1 + k_6C_3 + k_{14}C_3) - C_2(k_4C_8 + k_7C_H + k_{10}C_5) \\ \frac{dC_3}{dt} &= C_8(k_2C_1 + k_4C_2 + k_{13}C_2) - C_3(k_6C_1 + k_8C_H + k_{11}C_5) \\ \frac{dC_4}{dt} &= C_H(k_7C_2 + k_8C_3) + C_5(k_{10}C_2 + k_{11}C_3) + C_1(k_{12}C_2 + k_{14}C_3) + \\ &\quad + C_8(k_{13}C_2 + k_{15}C_3) \\ \frac{dC_5}{dt} &= AV_\Sigma - C_5(k_9C_1 + k_{10}C_2 + k_{11}C_3) \\ \frac{dC_6}{dt} &= C_1[k_1C_1 + C_2(k_3 + k_{12}) + C_3(k_6 + k_{14})] \\ \frac{dC_7}{dt} &= C_8[k_2C_1 + C_2(k_4 + k_{13}) + C_3(k_5 + k_{15})]\end{aligned}$$

Ниже представлена схема реакций, описываемых в модели (1).



Специфика описания полимеризации в растворе состоит в том, что растворимость этилена в растворе полимера понижается с ростом концентрации последнего. Вследствие этого на первом этапе используются значения равновесных концентраций этилена, гексена-1 и водорода, определенные на ЭВМ по методу ЧАО и Сидера для четырехкомпонентных смесей в отсутствие полимера [11].

Далее проводится многократная корректировка содержания сомономера в реакционной среде в зависимости от концентрации в ней полимера по аппроксимационным формулам, описывающим экспериментально измеренные значения концентрации этилена в диапазоне температур реакционной среды 160–180° при изменении концентрации полиэтилена в ней 5–20 вес. %.

Весовую долю сополимера рассчитывают из модели (1)².

В терминах математической модели промотирующий эффект, обнаруживаемый при введении в зону менее 30 мол. % гексена-1, связан с относительно высоким значением константы скорости присоединения первого звена гексена-1 к потенциальному центру C_1 ($k_2 > k_1$). Вследствие этого на начальной стадии увеличивается доля растущих цепей с присоединившимся звеном гексена-1 C_3 . Поскольку вероятность присоединения двух звеньев гексена-1 подряд крайне низка ($r_2 = 0,1$), то рост кон-

² Поскольку в эксперименте подпитку гексеном-1 не проводили, содержание его рассчитывали по соотношению $C_s = C_{s^0} - C_7$, где C_{s^0} – содержание гексена-1 в начале опыта.

центрации C_3 приводит к мгновенному повышению содержания растущих цепей с последним присоединившимся звеном этилена C_2 . Однако координация гексена-1, лимитирующая скорость реакций роста, стерически затруднена и соответствующая константа $k_{13,15} < k_{12,14}$.

Повышение содержания гексена-1 в зоне реакции >30 мол.% для двух конкурирующих реакций роста приводит к уменьшению вероятности роста цепей за счет присоединения звеньев этилена и брутто-скорость процесса понижается. Изменение состава сополимера сопровождается симметричным изменением средней длины блоков звеньев этилена. С ростом содержания звеньев гексена-1 возрастает роль передачи на водород с этих звеньев (константа скорости реакции ($k_8 > k_7$)) с образованием транс-виниленовых связей, что подтверждается исследованием структуры концевых групп методом ИК-спектроскопии. Таким образом, промотирующий эффект, по-видимому, объясняется повышением числа растущих цепей C_2 и C_3 на фоне незначительного понижения общей скорости роста цепей за счет более низкого значения констант роста (по гексену-1) $k_{13,15}$. Иными словами, обнаруженный при сополимеризации этилена с α -олефинами на ряде катализаторов типа ТМК промотирующий эффект обусловлен ростом скорости реакции инициирования, которая не лимитирована стерическими препятствиями при координации сомономеров. Следовательно, высокотемпературная сополимеризация позволяет в широких пределах варьировать плотность и физико-механические свойства СЭГ при сохранении высокой производительности процесса (таблица).

ЛИТЕРАТУРА

1. Новые процессы. Серия полимеризационные пластмассы. Обзорная информация. М.: НИИТЭХИМ, 1980.
2. Seymour Raymond B. Popul. Plast., 1981, v. 21, № 2, p. 35c.
3. Europ. Plast. News, 1984, v. 11, № 8, 38c.
4. Финогенова Л. Т., Буният-заде А. А., Плаксунов Т. К. Аз. хим. журн., 1976, № 5, 46 с.
5. Семенова А. С., Григорьев В. А., Стефанович Л. Г., Сигалова Г. С., Гольденберг А. Л., Захаров В. А., Никитин В. Е., Злотников Л. М., Павлюченко Л. Н. В кн.: Модификация структуры и свойств полимеризационных пластмасс/Под ред. Сироты А. Г. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1981, 51 с.
6. Bohm Z. Makromolek. Chem., 1981, B. 182, № 11, s. 3291.
7. Баулин А. А., Иванчев С. С., Родионов А. Г., Крейцер Т. В., Гольденберг А. Л. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1486.
8. Wesselowskaja E., Severova N., Kreyzter T., Goldenberg A., Poljakov A., Kosmatych K. Plaste und Kautschuk, 1982, № 6, S. 328.
9. Baker R. A., Baker H. J. Polymer, 1982, v. 23, № 11, p. 21.
10. Сополимеры этилена. Л.: Химия, 1983, с. 122.
11. 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.: ОНПО «Пластполимер», 1976. 113 с.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
13.III.1985

УДК 541.64:539.3

ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИЦИНКФОСФАТАХ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ ГАЗОФАЗНЫМ МЕТОДОМ

Завьялов В. В., Сироткин О. С., Кулешов В. П.

Несмотря на исключительно большое распространение в природе, неорганические полимеры с оксановыми связями (полиэлементоксаны) — наименее изученный класс ВМС [1, 2]. Это объясняется прежде всего особенностями их строения и свойств, что во многом затрудняет выявление