

© 1990 г. А. А. Буният-заде, Р. Т. Гандилов,
Н. В. Сулейманова, Р. А. Гасанов

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА РАЗЛИЧНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Изучены ММР двадцати одного образца ПЭ, полученных на гетерогенных катализаторах различного типа полимеризации. ММР исследовали методом фракционирования на колонке с подвижным градиентом температуры, с использованием системы растворитель (декалин) – осадитель (бензиловый спирт). Варьированием химического состава гетерогенных катализаторов удается изменить ММР. Все образцы ПЭ, полученные на окисно-хромовых, титан-магниевых и циркониевых катализаторах, характеризуются унимодальным и постоянным во времени ММР. В этом случае модификаторы способствуют стабилизации активных центров и тем самым повышают стационарную активность перечисленных катализаторов.

В настоящее время в процессе производства ПЭ используют различные гетерогенные катализаторы [1, 2]. Изучение влияния каждого катализатора на ММР полимера является определяющей задачей при направленной модификации катализатора для синтеза полимеров с заданными свойствами.

В данной работе были изучены ММР и средние значения ММ серий ПЭ, полученных на наиболее распространенных гетерогенных катализаторах полимеризации, отличающихся друг от друга химическим составом.

ММР изучали методом фракционирования на колонке с подвижным градиентом температуры [3, 4]. Для наглядности на рис. 1 приведен общий вид усовершенствованной установки фракционирования, позволяющей единовременно фракционировать до 10 г полимера. Установка для фракционирования состоит из трех основных узлов: колонки с рубашкой, выносного нагревателя и пульта регулирования температуры в колонке. Варьирование температуры в колонке от 70 до 140° позволяет выделить до 15 фракций ПЭ, пригодных для дальнейшего исследования. Весь процесс от загрузки полимера до выделения последней фракции занимает 22–24 ч. Методика препаративного фракционирования описана в работе [4].

О четкости фракционирования судили по ММ фракций. Правильность определения ММР контролировали по величине отношения $(\sum[\eta_i]W)/[\eta]_{\text{иск}}$, которая должна быть близка к единице [5].

Интегральную кривую ММР вычисляли из соотношения $W=f[\eta]$. Функцию $W=f[M_i]$ находили по результатам фракционирования ММ фракций и исходного ПЭ определяли через характеристическую вязкость $[\eta]$ [5] из уравнения $[\eta]=3,9^{-4} \cdot M^{0.74}$, предложенного для определения ММ линейного ПЭ в широком интервале значения ММ.

В табл. 1 приведены результаты фракционирования одного образца ПЭ с $[\eta]=2,34$ (декалин, 135°) и $M_n=2,8 \cdot 10^5$, полученные с использованием бинарной системы декалин: бензиловый спирт = 6 : 4. Анализ табл. 1 показывает, что потери при фракционировании ПЭ составили 1,3 вес.%.

Значение $(\sum[\eta_i]W)/[\eta]_{\text{иск}}=0,99$ свидетельствует о высоких качествах фракционирования. Характер возрастания ММ от фракции к фракции свидетельствует о четкости разделения ПЭ по ММ.

При фракционировании ПЭ большие сложности обычно возникают при разделении как самой низкомолекулярной, так и самой высокомолекулярной фракции. Вместе с тем колонка с подвижным градиентом температуры дает возможность выделять как низкомолекулярные, так и сверхвысокомолекулярные фракции с $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,03-1,05$.

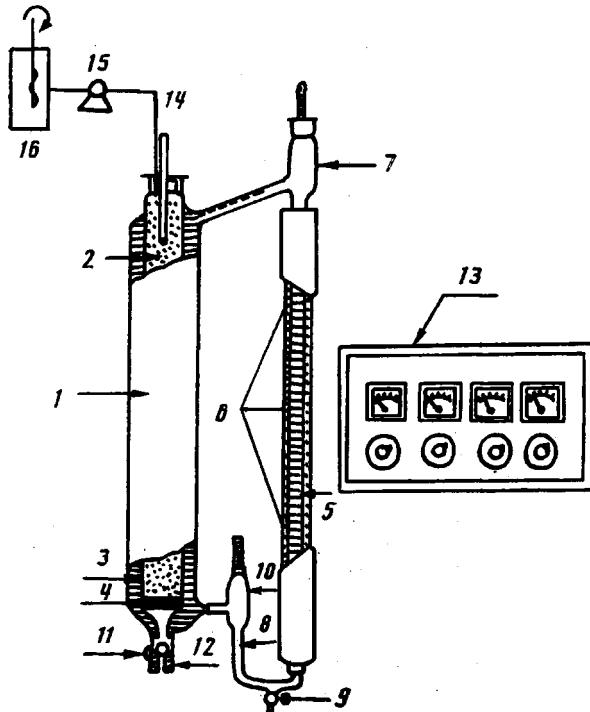


Рис. 1. Общий вид установки для фракционирования полимеров: 1 – рубашка, 2 – насадка, 3 – колонка, 4 – фильтр, 5 – электрообмотка, 6 – высокий нагреватель, 7 – буферная емкость, 8 – трубка, 9 – кран, 10 – карман для термометра, 11 – кран, 12 – обогреватель, 13 – пульт регулирования температуры по высоте колонки, 14 – трубка, 15 – насос, 16 – емкость

На рис. 2 показана дифференциальная кривая ММР для ПЭ, полученного с участием хромсиликатного катализатора. Она является унимодальной с максимумом пика при $2,5 \cdot 10^4$.

В табл. 2 сведены характеристики ММР различных образцов ПЭ, полученного на окисно-хромовых катализаторах, где в качестве носителя были использованы алюмосиликаты и силикагель. Анализ табл. 2 показывает, что при изменении содержания окислов хрома как на алюмосиликате, так и на силикагеле, \bar{M}_w/\bar{M}_n изменяется примерно одинаково, а именно на обоих катализаторах наибольшей полидисперсностью обладают образцы ПЭ, полученные при содержании окислов хрома 3 вес. %. Очевидно, активными центрами является хром, находящийся в монослое. В работе [6] отмечается, что поверхности носителя покрываются монослоем именно при нанесении на него 3% хромового ангидрида. При дальнейшем увеличении содержания последнего происходит перекрывание активных центров на поверхности носителя, в результате чего скорость реакции полимеризации начинает падать. Исходя из этого можно предполагать, что при нанесении на подложку ~3% хрома среднее расстояние между активными центрами катализатора невелико, так что продукты полимеризации прекрывают друг друга, и это в конечном итоге приведет к расширению ММР. Это предположение согласуется с данными работы [7], в которой были выполнены измерения расстояния между активными участками в зависимости от содержания хрома.

В табл. 3 представлены данные по ММР образцов, полученных при различной продолжительности полимеризации. Видно, что при увеличении продолжительности опыта от 15 до 60 мин значения \bar{M}_n и \bar{M}_w/\bar{M}_n

Таблица 1

Результаты фракционирования ПЭ на колонке в поле подвижного градиента температуры

P_i	W	$[\eta]$	$[\eta]/W$	$M \cdot 10^3$	W_i	W'
0,1110	0,1125	0,18	0,0203	4,5	0,1125	0,0563
0,0862	0,0874	0,32	0,0267	9	0,1999	0,1562
0,1108	0,1123	0,65	0,0730	22	0,3122	0,2560
0,1471	0,1492	1,18	0,1701	57	0,4614	0,3868
0,0530	0,0538	1,46	0,0785	67	0,5452	0,4883
0,0819	0,0831	1,65	0,1371	80	0,5983	0,5567
0,0770	0,0781	2,15	0,1679	104	0,6764	0,6374
0,0561	0,0569	2,45	0,1394	137	0,7333	0,7049
0,0635	0,0644	3,16	0,2035	192	0,7977	0,7655
0,0617	0,0626	4,50	0,2817	311	0,8603	0,8290
0,0644	0,0653	6,00	0,3918	451	0,9256	0,8929
0,0734	0,0744	8,35	0,6212	674	1,000	0,9628
$\Sigma = 0,9861$	$\Sigma = 1,000$	$\Sigma = 2,32$				

Примечание. P_i — вес фракции, г; W — весовая доля фракции, г; $[\eta]$ — характеристическая вязкость; M — молекулярная масса фракций; W_i — кумулятивная весовая доля фракций; W' — исправленная весовая доля фракций.

Таблица 2

Характеристики образцов ПЭ, полученных на хромалюмосиликатных и хромсиликатных катализаторах, с различным содержанием окислов хрома

Содержание хрома, вес. %			$\bar{M}_w \cdot 10^3$	$\bar{M}_n \cdot 10^3$	$\bar{M}_z \cdot 10^3$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_z/\bar{M}_w
ΣCr	Cr_2O_3	CrO_3					
Хромалюмосиликат							
1,5	0,95	0,55	127,2	17,3	365,3	7,40	2,90
3,0	1,70	1,30	163,2	12,8	567,3	13,40	4,10
4,5	2,40	2,10	85,3	17,2	270,4	4,95	3,16
6,0	2,60	3,40	68,2	15,5	194,2	4,40	2,90
Хромсиликат							
1,5	0,93	0,57	197,2	20,2	424,1	9,80	2,15
3,0	1,80	1,20	254,5	16,5	137,1	16,40	3,90
4,5	2,10	2,40	173,1	20,7	352,5	8,70	2,04
6,0	2,80	3,30	158,2	19,0	317,9	8,30	2,01

Таблица 3

Характеристики образцов ПЭВП, полученных с участием хромалюмосиликатных катализаторов при различной продолжительности полимеризации

Время, мин	$\bar{M}_n \cdot 10^3$	$\bar{M}_w \cdot 10^3$	$\bar{M}_n \cdot 10^3$	$\bar{M}_z \cdot 10^3$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_z/\bar{M}_w
15	98	102	11,0	809	9,3	3,02
30	105	118	11,0	605	10,7	5,12
60	121	125	11,5	757	10,8	6,05
120	68	77	17,0	338	5,1	4,38

практически не изменяются. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции полимеризации до 120 мин приводит к заметному повышению вязкости полимеризации среды, снижению \bar{M}_n и \bar{M}_w и увеличению \bar{M}_z , что, возможно, связано с диффузионными эффектами и частичной деструкцией макромолекул ПЭ при длительном нагревании.

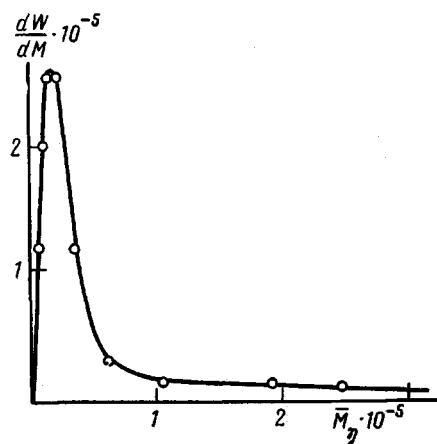


Рис. 2

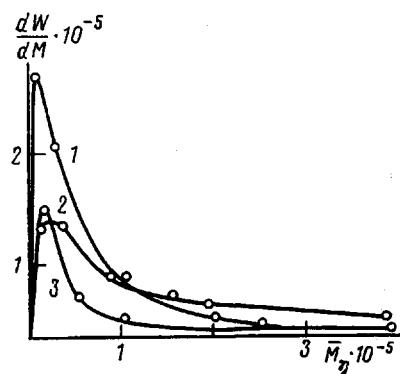


Рис. 3

Рис. 2. Дифференциальная кривая ММР полиэтилена, полученного с участием хромсиликатного катализатора

Рис. 3. Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения ПЭВП, полученные с участием модифицированных хромсиликатных катализаторов. Модификаторы: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OCH}_3$ (1), $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_3\text{H}_7$ (2) и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_{\text{per}}\text{C}_4\text{H}_9$ (3)

В табл. 4 приведены данные по ММР образцов, полученных на модифицированных алcoxидами алюминия окисно-хромовых катализаторах.

Как показывают приведенные выше данные, подбирая алcoxиды алюминия, можно изменять ширину ММР образцов ПЭ, полученных с участием модифицированных хромсиликатных катализаторов.

В табл. 5 сведены данные по ММР образцов, полученных с участием титан-магниевых и циркониевого катализаторов. Видно, что возможен синтез ПЭ при высоких температурах. При этом увеличение температуры

Таблица 4

Характеристики ПЭ, полученных на модифицированных окиснохромовых катализаторах

Модификатор	$\bar{M}_n \cdot 10^3$	$\bar{M}_w \cdot 10^3$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
$\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}_{\text{per}}\text{C}_4\text{H}_9$	23,2	112	4,8
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OCH}_3$	19,5	103	5,15
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_{\text{per}}\text{C}_4\text{H}_9$	12,2	60,2	4,9
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_4\text{H}_9$	10,7	50,3	4,7
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5$	11,8	121	10,0
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_3\text{H}_7$	11,9	110	9,1

Примечание. Условия полимеризации: 140°, давление 2 МПа, вес катализатора 0,2 г, содержание алcoxидалюминия 0,5% по отношению к весу катализатора.

Таблица 5

Характеристики ПЭ, полученных на титан-магниевых и циркониевых катализаторах

Катализатор	T°	$\bar{M}_n \cdot 10^3$	$\bar{M}_w \cdot 10^3$	$\bar{M}_z \cdot 10^3$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_z/\bar{M}_w
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	180	58	6,9	66	238	9,6
$\text{TiCl}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	160	112	7,8	131	370	16,7
$\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	200	86	9,4	108	291	11,5

Примечание. Продолжительность опыта 20 мин.

от 160 до 180° приводит к заметному снижению \bar{M}_n и \bar{M}_w ; значение же M_n практически не изменяется.

Все образцы ПЭ, полученные на окисно-хромовых, титан-магниевых и циркониевых катализаторах, характеризовались унимодальным и постоянным во времени ММР. Этот факт свидетельствует о том, что модификаторы в основном способствуют стабилизации активных центров выше указанных катализаторов и тем самым повышают их стационарную активность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буният-заде А. А., Плаксунов Т. К. Совершенствование технологии производства полиолефинов. М., 1986. С. 83.
2. Буният-заде А. А., Бабанова А. С., Бабаева М. А., Агарзаева С. Д. Тр. Всесоюз. научно-исслед. технол. ин-та по переработке низкомолекуляр. олефинов «Полиэтилен и композиции на его основе». М., 1987. С. 29.
3. Буният-заде А. А., Осипов Е. А., Азимова А. Б., Нейштадт Т. И. А. с. 450818 СССР // Б. И. 1974. № 43. С. 10.
4. Буният-заде А. А., Осипов Е. А., Азимова А. Б. Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 16. № 3. С. 722.
5. Фракционирование полимеров/Под ред. Кантова М. М., 1971. С. 444.
6. Гуревич В. Р. Дис. ... д-ра тех. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1977. 300 с.
7. Revillon A., Guyot A. // J. Chem. Phys. 1968. V. 65. P. 845.

Всесоюзный научно-исследовательский
технологический институт по получению
и переработке низкомолекулярных олефинов

Поступила в редакцию 21.08.89

УДК 541.64:536.7

© 1990 г. М. Е. Соловьев, Т. К. Ивашковская, В. И. Иржак

ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ЭНЕРГИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВЯЗЕЙ НА ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ НАБУХШЕГО ГЕЛЯ

Теоретически исследовано влияние непрерывного распределения межмолекулярных связей по энергии на фазовое равновесие в набухшем геле и его механическое поведение. При расширении энергетического интервала распределения фазовая диаграмма смещается в область более высоких температур. С ростом ширины распределения область расстояния набухшей деформированной сетки на два различным образом деформированных состояния, появляющаяся вследствие учета флуктуаций числа узлов, сдвигается в сторону больших напряжений и деформаций. При большой ширине распределения эта область исчезает.

Механические свойства и набухание полимерных гелей, образованных «физическими» межмолекулярными связями (водородными, диполь-дипольными и т. д.) в значительной мере определяются термодинамическими параметрами таких узлов [1]. Ранее было показано [2, 3], что учет возможности термодинамических флуктуаций числа межмолекулярных связей позволяет получить распределение состояний полимерной сетки, на основании которого можно вычислить зависимость макроскопических свойств системы от внешних параметров: температуры, деформации, наличия низкомолекулярного растворителя. Было исследовано также фазовое равновесие в системе полимер – растворитель при различных значениях энергии и энтропии узлов физической сетки [4].

При проведении расчетов принимали, что каждый вид межмолекулярных связей характеризуется строго определенным значением энергии.