

УДК 541.64

## СМЕСЕВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИГЕКСЕНА-1

© 2007 г. Н. В. Коваль, А. В. Иванюк, Б. Ф. Шклярчук, Е. М. Антипов  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 22.05.2007 г.

Принята в печать 04.06.2007 г.

Смесевые полимерные композиции ПЭ–полигексен-1 синтезированы последовательной полимеризацией соответствующих мономеров в присутствии титан-магниевого катализатора. Доказано образование диблок-сополимера ПЭ–полигексен-1 в процессе полимеризации наряду с гомополимерами этилена и гексена-1. Насцентные образцы указанных смесей характеризуются необычно высокими температурами и теплотами плавления ПЭ-компонента (до 149°C и 278 Дж/г соответственно).

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами были исследованы смесеые полимерные композиции на основе ПЭ и поли-3-метилбутена-1 (ПМБ) [1]. Интерес к смесям на основе ПЭ и полигексена, прежде всего, связан с попыткой совместить два гомополимера разной природы (ПЭ–пластик, полигексен (ПГ)–эластомер). Следует отметить, что механическое смешение двух указанных термодинамически несовместимых полимеров приводит к их макросегрегации. Поэтому в настоящей работе для синтеза смесей ПЭ–ПГ мы использовали метод последовательной полимеризации соответствующих мономеров на единой каталитической системе, в качестве которой, как и в работе [1], был применен титан-магниеый катализатор (ТМК).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нормальный гексан квалификации ч. сушили прокаленными молекулярными ситами (0.4 нм), продували инертным газом в течение 1 ч и переливали в токе инертного газа в сосуд Шленка с металлическим микровентилем.  $TiCl_4$  кипятили в вакууме над медной стружкой и переконденсировали в сосуд Шленка. Гексен-1 производства компании “Aldrich Chemical Co.” очищали от примесей, выдерживая в течение 24 ч над гидридом

кальция, после чего переконденсировали в сосуд Шленка. Применяли готовый триэтилоалюминий (ТИБА) в виде 1 М раствора в гексане производства компании “Aldrich Chemical Co.”. Этилен с суммарным содержанием примесей менее 5 м.д. (производство Открытого акционерного общества “Нижекамскнефтехим”) использовали без дополнительной очистки.

Микродисперсный безводный  $MgCl_2$  получали взаимодействием металлического магния и алкилхлорида в среде гексана. ТМК синтезировали нанесением  $TiCl_4$  на  $MgCl_2$  в среде гексана с последующим удалением углеводорода отгонкой в вакууме.

Синтез смесей ПЭ–ПГ и гомополимеров ПЭ и ПГ осуществляли в реакторах периодического действия с принудительным перемешиванием реакционной среды (гексана). Смесей ПЭ–ПГ синтезировали последовательной полимеризацией гексена-1 и этилена в одном реакторе на ТМК. При этом были реализованы два варианта синтеза.

Вариант I. Сначала проводили полимеризацию этилена, затем гексена-1.

Вариант II. Смесей полимеров синтезировали при обратной последовательности ввода мономеров в реакционную среду.

E-mail: ivanyuk@ips.ac.ru (Коваль Нина Владимировна).

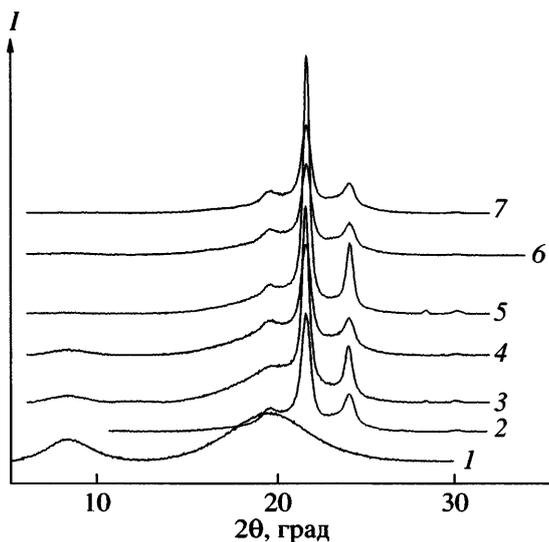


Рис. 1. Рентгенограммы гомополимеров ПЭ и ПГ и их смесей: 1 – ПГ, 2 – ПЭ, 3–7 – образцы 5, 3, 4, 2 и 1 соответственно.

Гомополимеры ПЭ и ПГ (образцы сравнения) получали на том же катализаторе и в тех же условиях.

Структуру полученных образцов изучали методом РСА при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в режиме “на просвет”. Область углов дифракции  $2\theta = 6^\circ - 40^\circ$ .  $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ .

Исследование образцов методом ДСК осуществляли на приборе “Mettler TA-4000” в атмосфере аргона при скорости нагревания и охлаждения образца 10 К/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано ранее [1], в интервале соотношений  $\text{Al} : \text{Ti}$  в пределах 20–100 каталитическая активность системы ТМК–ТИБА не меняется в отношении как этилена, так и высшего  $\alpha$ -олефина. Было установлено, что при  $40^\circ\text{C}$ , содержании титана в реакционной среде 0.005 моль/л, мольном соотношении  $\text{Al} : \text{Ti} = 50$  и времени полимеризации 1 ч достигается 100%-ная конверсия гексена-1. Эти результаты учитывали при синтезе полимерных смесей.

Были получены смеси ПЭ–ПГ с содержанием ПГ 10, 20, 42, 30 и 45 мас. % (образцы 1–5 соответ-

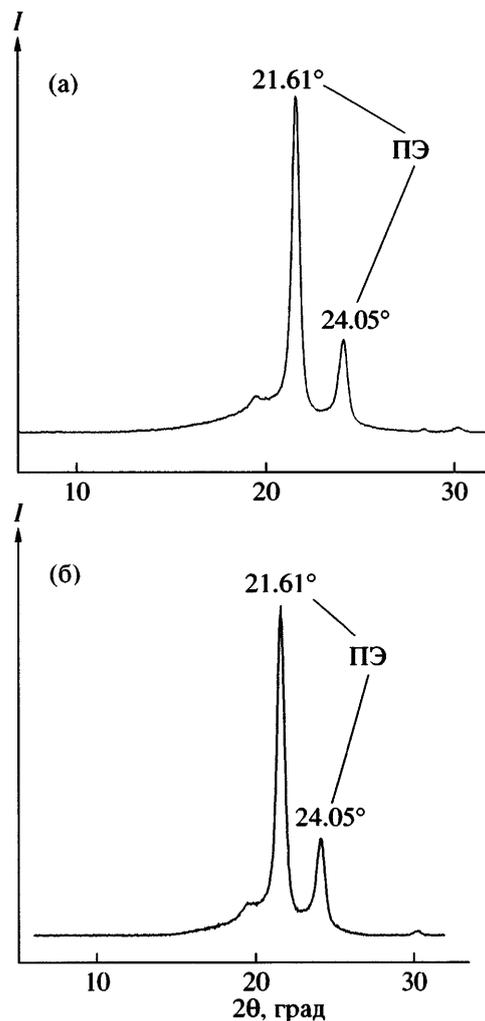


Рис. 2. Рентгенограммы не растворимой в циклогексане фракции для смеси образцов 3 (а) и 5 (б).

ственно). Первые три – по варианту I, последние – по варианту II.

На рис. 1 представлены рентгенограммы гомополимера ПЭ, гомополимера ПГ и смесей ПЭ–ПГ. Гомополимер ПЭ характеризуется ромбической ячейкой (рефлексы 110 и 200 локализованы при  $2\theta = 21.57^\circ$  и  $24.03^\circ$ ) и степенью кристалличности  $\sim 55\%$ . ПГ представляет собой полностью рентгеноаморфный полимер.

Ранее для смесей ПЭ–ПМБ [1] мы наблюдали смещение рефлексов ПЭ в сторону меньших углов дифракции, что позволило предположить образование диблок-сополимера ПЭ–ПМБ в процессе синтеза полимерных смесей. В данном случае для смесей ПЭ–ПГ рефлексы ПЭ не меняют

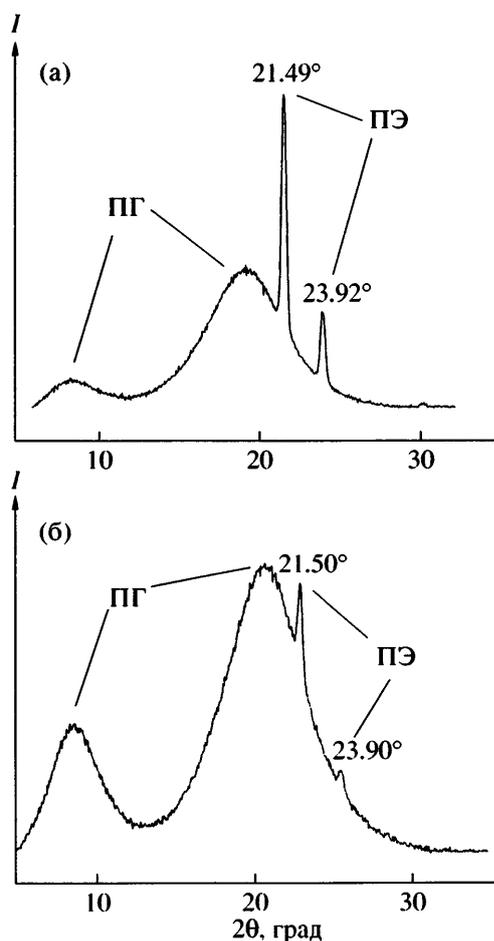


Рис. 3. Рентгенограммы растворимой в циклогексане фракции для смеси образцов 3 (а) и 5 (б).

своего положения (рис. 1). Однако для этих смесей легко подобрать условия для селективного растворения одного из компонентов смесей, а именно ПГ. Это обусловлено тем, что указанный полимер хорошо растворяется в углеводородах уже при комнатной температуре, в то время как ПЭ только при  $T > 115^\circ\text{C}$ . Исходя из этого, мы осуществили селективную отмывку смесей ПЭ–ПГ циклогексаном в интервале  $45\text{--}50^\circ\text{C}$ . Были взяты смеси примерно одинакового состава – образцы 3 и 5.

На рентгенограммах не растворимой в циклогексане части наблюдаются только рефлексы, соответствующие ПЭ (рис. 2). Растворимые в циклогексане фракции образцов при комнатной температуре представляют собой истинные растворы, и только при добавлении осадителя (метанол) наблюдается выпадение полимерного про-

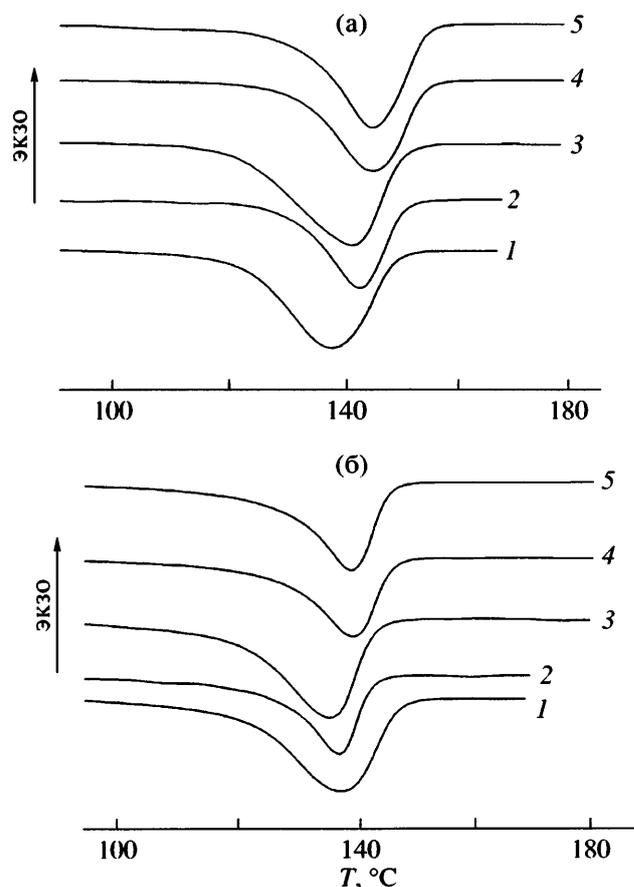


Рис. 4. Термограммы насцентных (а) и переплавленных (б) образцов смесей ПЭ–ПГ: 1–5 – образцы 5, 3, 4, 2 и 1 соответственно.

дукта. Рентгенограммы таких фракций представлены на рис. 3. Наряду с аморфными гало, соответствующими ПГ, наблюдаются рефлексы ПЭ. Это является прямым доказательством того,

#### Данные ДСК смесей ПЭ–ПГ

ПЭ–ПГ	$T_1, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_1, \text{Дж/г}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_2, \text{Дж/г}$
ПЭ	145	225	138	173
1	148	278	140	180
2	148	223	141	148
3	146	234	139	174
4	145	211	138	163
5	142	200	139	162

Примечание.  $T_1$  – температура плавления насцентного образца,  $\Delta H_1$  – теплота плавления насцентного образца,  $T_2$  – температура плавления образца после второго нагревания,  $\Delta H_2$  – теплота плавления образца после второго нагревания.

что в процессе синтеза смесей ПЭ–ПГ наряду с гомополимерами ПЭ и ПГ происходит образование диблок-сополимера ПЭ–ПГ.

На рис. 4 приведены термограммы насцентных и переплавленных образцов смесей ПЭ–ПГ.

Данные по температуре и теплоте плавления ПЭ компонента приведены в таблице. Насцентные образцы смесей ПЭ–ПГ характеризуются необычно высокими значениями температуры и

теплоты плавления ПЭ. Для переплавленных полимерных смесей соответствующие величины несколько ниже, но тем не менее аномально высоки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванюк А.В., Коваль Н.В., Герасин В.А., Шклярчук Б.Ф., Строганов В.С., Noordermeer J.W.M., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 12. С. 2140.

## Polymer Compositions Based on Polyethylene and Poly(hexene-1)

N. V. Koval, A.V. Ivanyuk, B. F. Shklyaruk, and E. M. Antipov

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: ivanyuk@ips.ac.ru*

**Abstract**—PE–poly(hexene-1) compositions were synthesized via successive polymerization of the corresponding monomers in the presence of a titanium–magnesium catalyst. It was shown that a PE–poly(hexene-1) diblock copolymer is formed along with homopolymers of ethylene and hexene-1 during the polymerization. Nascent samples of these polymer blends are characterized by exceptionally high melting temperatures and heats of melting of the PE component (up to 149°C and 278 J/g, respectively).

---

Сдано в набор 09.06.2007 г.	Подписано к печати 14.08.2007 г.	Формат бумаги 60 × 88 <sup>1</sup> / <sub>8</sub>
Цифровая печать	Усл. печ. л. 18.0 + 1 вкл.	Усл. кр.-отт. 4.7 тыс.
	Тираж 258 экз.	Уч.-изд. л. 18.0
		Бум. л. 9.0
		Зак. 565

---

Учредители: Российская академия наук,  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

---

Издатель: Академиздатцентр "Наука", 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90  
Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"  
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099 Москва, Шубинский пер., 6