

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XIII

1971

№ 4

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:620.183

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЙ ПОЛИЭТИЛЕНА СРЕДНЕГО ДАВЛЕНИЯ, ВОЗНИКАЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

И. В. Эмирова, Ю. И. Ермаков, В. Е. Гуль

Типы морфологических образований, возникающих непосредственно в процессе катализитической полимеризации (исходных морфологических образований) зависят от использованного катализатора и от условий проведения процесса [1—6].

Для понимания причин, вызывающих появление различных типов исходных морфологических структур в процессе катализитической полимеризации, существенно выяснить, из каких первичных элементов состоят эти морфологические образования. В данной работе рассмотрены элементарные структуры, составляющие исходные образования в случае полиэтилена, полученного на окисных катализаторах.

Экспериментальная часть

Для исследования были взяты образцы полиэтилена среднего давления с различной исходной надмолекулярной структурой, обнаруженной при электронно-микроскопических исследованиях. В таблице приведены условия синтеза и свойства образцов полиэтилена среднего давления.

Условия синтеза и свойства образцов полиэтилена

Образец, №	Носитель катализатора	Условия синтеза полимера			Индекс расплыва, г/10 мин
		температура, °C	давление, атм	растворитель	
I	SiO ₂ *	85	15	Бензин	7,4
II	SiO ₂	80	45	Нет	0,0
III	Al ₂ O ₃	75	15	Бензин	0,0
IV	Алюмосиликат *	85	35	Бензин	1,3
V	SiO ₂ *	75	15	Бензин	0,0

* Использованы модифицированные окисно-хромовые катализаторы.

В случае образца I исходные структуры имеют вид ромбовидных игл или многоугольных звезд (рис. 1); в образце II они представляют собой сросшиеся пластинчатые кристаллы (см. рис. 2, a [5]), в образце III — шестигранные дендриты (см. рис. 3, a [6]), в образце IV — сферолитоподобные сростки плоских кристаллов неоднородной толщины (см. рис. 2 [5]).

Для исследования тонкой структуры этих морфологических образований образцы полимера были подвергнуты воздействию концентрированной азотной кислоты при 60° в течение 6, 12 и 24 час. с последующей промывкой водой и высушиванием на воздухе. Методика препарирования образцов для электронно-микроскопических исследований аналогична описанной в [5].

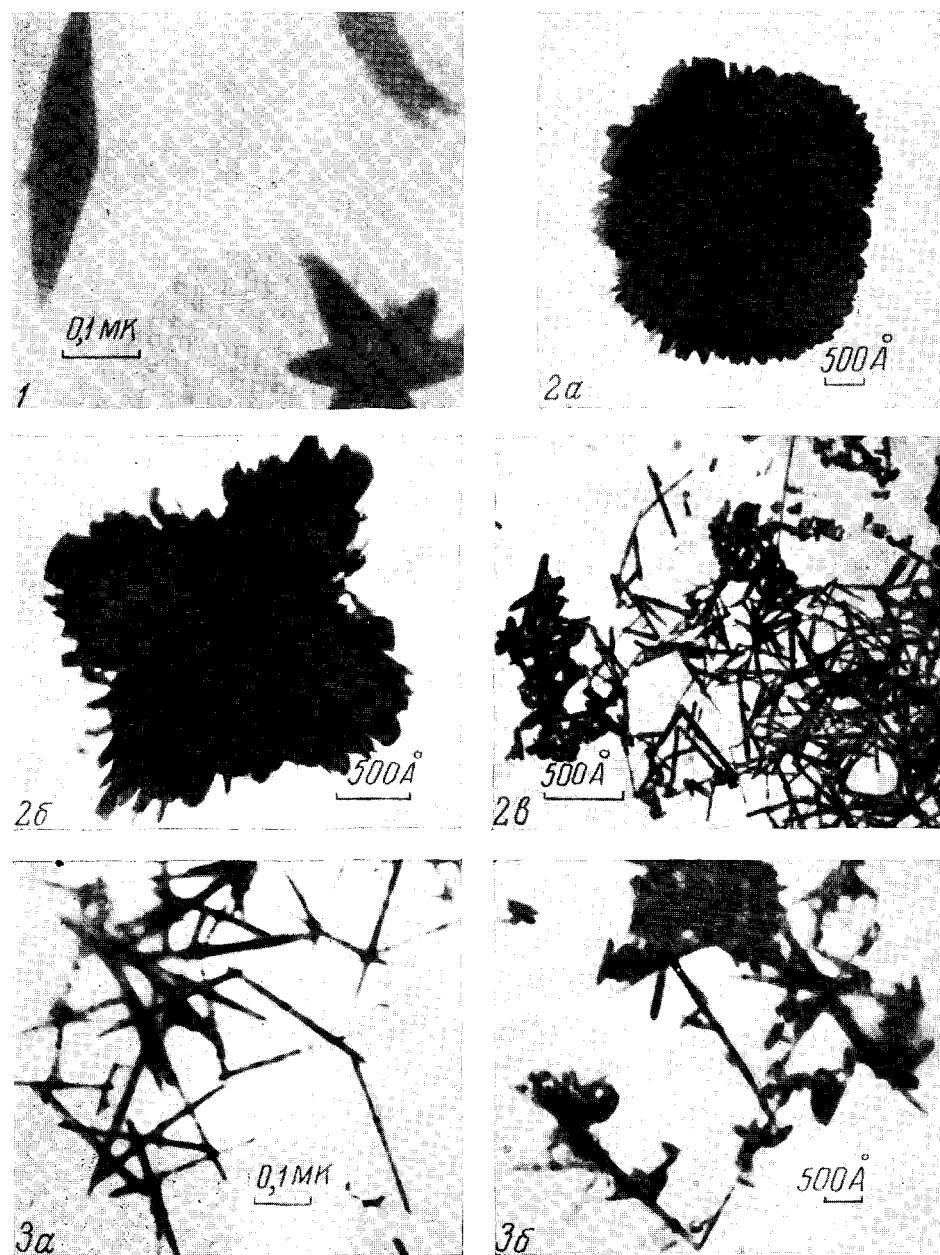


Рис. 1. Надмолекулярные образования, формирующиеся в процессе полимеризации, характерные для образца I

Рис. 2. Структуры, выявленные в результате травления образца IV концентрированной азотной кислотой в течение 6 (а), 12 (б) и 24 час. (в)

Рис. 3. Структуры, образовавшиеся в результате травления образцов II (а) и III (б) концентрированной азотной кислотой в течение 24 час.

Вклейка к ст. И. В. Эмировой и др.

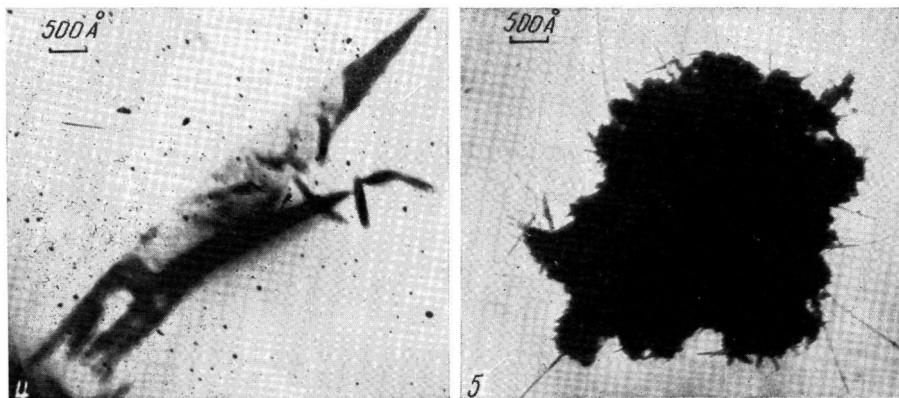


Рис. 4. Структуры, полученные в результате дробления ультразвуком в течение 30 мин. игольчатых кристаллов образца I

Рис. 5. Образец полиэтилена среднего давления, не обработанный азотной кислотой

Вклейка к ст. А. И. Марей, Г. Т. Ткаченко, к стр 308

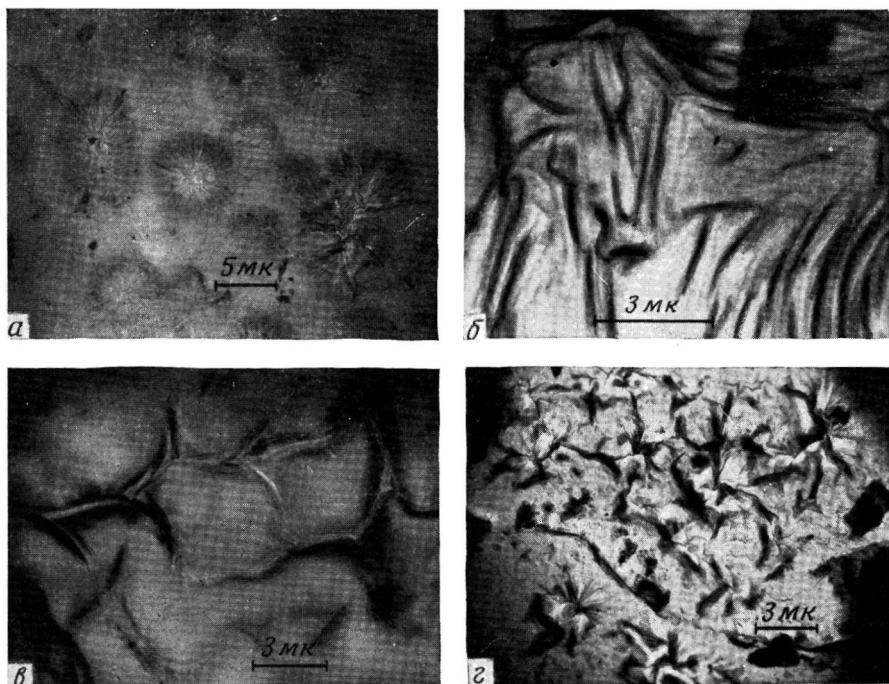


Рис. 1. Микрофотографии реплик вулканизатов СКД, имеющих следующую характеристику: $M_c \cdot 10^3 = 41$ (α); 4,8 (β); 3,8 (γ) и 3,4 (ε) при температуре кристаллизации: -30° (α); -56° (β — ε)

Результаты эксперимента и обсуждение

Действие концентрированной азотной кислоты на исходные структурные морфологические образования может быть прослежено на примере образца IV. Сферолитоподобные образования, характерные для образца IV, после 6 час. травления концентрированной азотной кислотой разрушаются с поверхности (рис. 2, а), после 12 час. травления выявляются отдельные элементы структуры — полосы, шириной 200—300 Å (рис. 2, б). В результате 24 час. травления сферолитоподобные образования распадаются на отдельные полосы шириной от 50 до 300 Å и длиной от 100 до 2500 Å (рис. 2, в). На схожие элементарные полоски распадаются исходные морфологические образования в случае образца II (рис. 3, а) и образца III (рис. 3, б).

В случае образца I распад иглообразных образований на элементарные полоски наблюдается в результате воздействия ультразвука (рис. 4). В местах разлома исходной структуры можно наблюдать продольную полосатость с периодом 200 Å. Аналогичная тонкая структура выявляется в результате травления этого же образца концентрированной HNO_3 .

Таким образом, независимо от вида морфологических образований полиэтилена среднего давления, полученного на катализаторах различного состава, все они образованы одинаковыми элементами, имеющими вид равномерных по ширине полосок. Можно полагать, что эти тонкие пластинчатые кристаллы являются основным элементарным структурным единицами, из которых формируются исходные структурные образования полиэтилена, получаемого на окисных катализаторах. Эти элементарные полоски, вероятно, возникают непосредственно на активных центрах катализатора. Действительно, в ряде случаев удается наблюдать отдельные элементарные полоски в структурах образцов, не подвергавшихся травлению (рис. 5). Однаковая природа активных центров на окисных катализаторах различного состава приводит к образованию сходных элементарных первичных кристаллов в процессе роста полимерных молекул.

Ширина элементарных полосок колеблется от 50 до 300 Å, длина от 100 до 2500 Å. Следовательно, можно заключить, что элементарные полоски минимального размера (указанны стрелкой на рис. 2, в) содержат $\sim 1 \cdot 10^4$ атомов углерода. Если допустить, что такие элементарные полоски представляют собой кристалл, образованный одной молекулой полиэтилена, то среднечисловой молекулярный вес таких полосок $\sim 1 \cdot 10^6$. Такое значение молекулярного веса является приемлемым для полиэтилена, получаемого на окисно-хромовых катализаторах. Для окисно-хромового катализатора на основе SiO_2 , на котором получен образец II, известно значение константы скорости роста [7] ($k_p = 2,5 \cdot 10^6 \text{ л/моль} \cdot \text{час}$). Пользуясь этим значением, можно определить, что время роста кристаллов тех размеров, которые приведены на рис. 3, а, составляет 5,5 сек.

Если для всех образцов полиэтилена среднего давления элементарная структурная единица морфологических образований одинакова, то вид этих образований определяется способом сборки элементарных полосок. На процесс сборки может, вероятно, влиять число активных центров на катализаторе, определяющее возможность прорастания молекул или концов молекул в кристаллическую решетку соседних полосок, растущих на расположенных вблизи активных центрах. Возможное влияние оказывают также скорость роста кристалла, определяемая строением активного центра, условия полимеризации (температура, наличие растворителя, перемешивание).

Авторы благодарят И. Д. Ратнер за помощь в получении электронно-микроскопических снимков.

Выводы

Найдено, что при обработке образцов полиэтилена среднего давления концентрированной азотной кислотой исходные надмолекулярные образования распадаются на полоски шириной 50—300, длиной 100—2500 Å. Эти полоски могут служить элементарными структурами, составляющими исходные морфологические образования.

Институт катализа СО АН СССР
Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию
29 IX 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Blaïs, R. St. J. Manley, J. Polymer Sci., **6**, A-1, 291, 1968.
2. A. Keller, F. M. Willmauth, Makromolek. Chem., **121**, 42, 1969.
3. Д. Н. Борт, К. С. Минскер, Н. А. Окладников, Б. П. Штаркман, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **145**, 787, 1962.
4. Д. Н. Борт, В. И. Зегельман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A10**, 1292, 1968.
5. И. В. Эмирова, Ю. И. Ермакова, И. А. Невьянцев, И. Д. Ратнер, Высокомолек. соед. **B12**, 23, 1970.
6. Ю. И. Ермаков, И. В. Эмирова, В. Г. Гуль, Высокомолек. соед., **B12**, 526, 1970.
7. Ю. И. Ермаков, В. А. Захаров, IV Международный конгресс по катализу, Москва, 1968.

УДК 541.64:678.675

ПОЛИАМИДЫ НА ОСНОВЕ ДИХЛОРАНГИДРИДА 4,4'-ДИ-(КАРБОКСИМЕТОКСИ)ДИФЕНИЛА

Абдель-Монейм Ибрагим Халифа, Г. С. Колесников,
О. Я. Федотова, Г. Ф. Матюшина

Синтез теплостойких полимеров, в частности полиамидов, представляет интерес для многих отраслей промышленности. Известно, что наличие ароматических ядер в макромолекуле полимера придает ему жесткость, твердость и теплостойкость. Однако ароматические полиамиды с максимальным числом ароматических ядер в макромолекуле вследствие жесткости их структуры имеют ряд недостатков (плохую растворимость, большую хрупкость и др.).

Таблица 1
Температура плавления полиамидов

Диамин	Кислота без простой эфирной связи	T. пл. полим. мера, °C	Кислота с простой эфирной связью	T. пл. полим. мера, °C
H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂	HOOC—H ₂ C—  —CH ₂ COOH	275	HOOC—CH ₂ O—  —OCH ₂ COOH	237
H ₂ N(CH ₂) ₁₀ NH ₂	HOOC—H ₂ C—  —CH ₂ COOH	242	HOOC—CH ₂ O—  —OCH ₂ COOH	188

В связи с этим представляет интерес синтез новых полиамидов, сочетающих преимущества алифатических и ароматических полиамидов. С этой целью нами были получены полиамиды на основе ароматических диаминов и арилалифатической кислоты, содержащей простую эфирную связь между ароматической и алифатической частями молекулы.

В литературе описано несколько полиамидов, полученных поликонденсацией в расплаве солей жирных диаминов и кислот, содержащих простые эфирные связи [1].

Полиамиды на основе ароматических диаминов и этих кислот не описаны. Наличие простых эфирных связей в макромолекуле полимера понижает его температуру плавления [2], как показано в табл. 1.