

приводит к образованию двухфазной системы и не приводит к заметному дополнительному эффекту стабилизации.

Таким образом, проведенное исследование показало, что повышенная термоокислительная стабильность полиметилфенилсилоксанов по сравнению с полидиметилсилоксантами обусловлена не только большей устойчивостью фенильных групп к окислению, но и ингибирующим их влиянием на окисление метильных групп.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Научный совет по синтетическим материалам
при Президиуме АН СССР

Поступила в редакцию
18 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
2. М. В. Соболевский, Международный симпозиум по кремнийорганической химии, Прага, 1965, стр. 149.
3. В. С. Папков, А. Ф. Булкин, А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., A19, 830, 1977.
4. Д. И. Метелица, Успехи химии, 40, 1175, 1971.

УДК 541.64:539.3

ОБ УПОРЯДОЧЕННОСТИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВАХ ПОЛИЭТИЛЕНА, СИНТЕЗИРУЕМОГО НА НАНЕСЕННЫХ ЦИГЛЕРОВСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Ужинова Л. Д., Баулин А. А., Платэ Н. А.,
Иванчев С. С., Андреева И. Н.

Ранее нами [1] была описана возможность управления характером морфологии ПЭ, образующегося в условиях координированно-ионной полимеризации на комплексных катализаторах с нерастворимым металлоорганическим компонентом. Меняя кристалличность металлоорганического компонента катализатора, можно было получать ПЭ, в частности, фибрillярной упорядоченной структуры.

В последние годы для производства полиолефинов все в большей степени начинают использовать катализаторы второго поколения — высокоактивные гетерогенно-каталитические системы на носителях [2, 3]. В частности, в работах [4, 5] было показано, что такие системы в 30—40 раз более активны, чем обычные циглеровские катализаторы без носителей, и что носитель, например окись магния, является не инертной подложкой, увеличивающей лишь поверхность распределения титанового компонента, но и участвует в формировании и действии каталитического комплекса.

Используя принцип влияния твердой поверхности катализатора на формирование морфологии полимера в данной работе, была поставлена задача целенаправленного подбора гетерогенных каталитических систем на основе обычных циглеровских компонентов, в присутствии которых можно было бы получать ПЭ фибрillярной структуры с большим по сравнению с описанным нами ранее выходом.

Использовали методики приготовления нанесенных катализаторов, описанные в [6], определения их удельной поверхности $S_{уд}$ и проведения полимеризации в [4], исследования молекулярных характеристик и морфологии образцов ПЭ, режима приготовления и испытания пленок в [1].

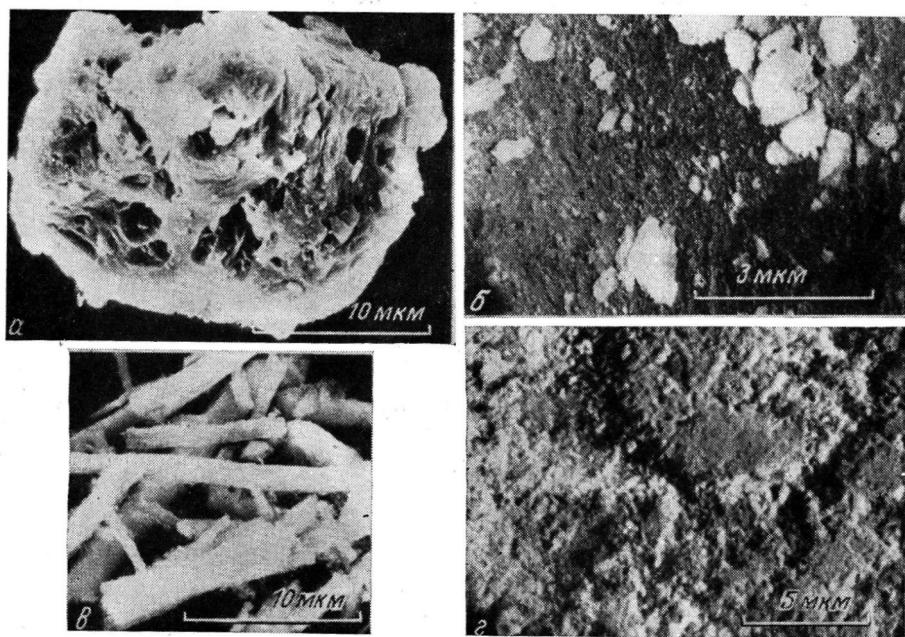


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии образцов носителей для катализитической системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$:
 а — активированный уголь, б — алюмосиликат, в — MgO^* , г — MgO^{**}

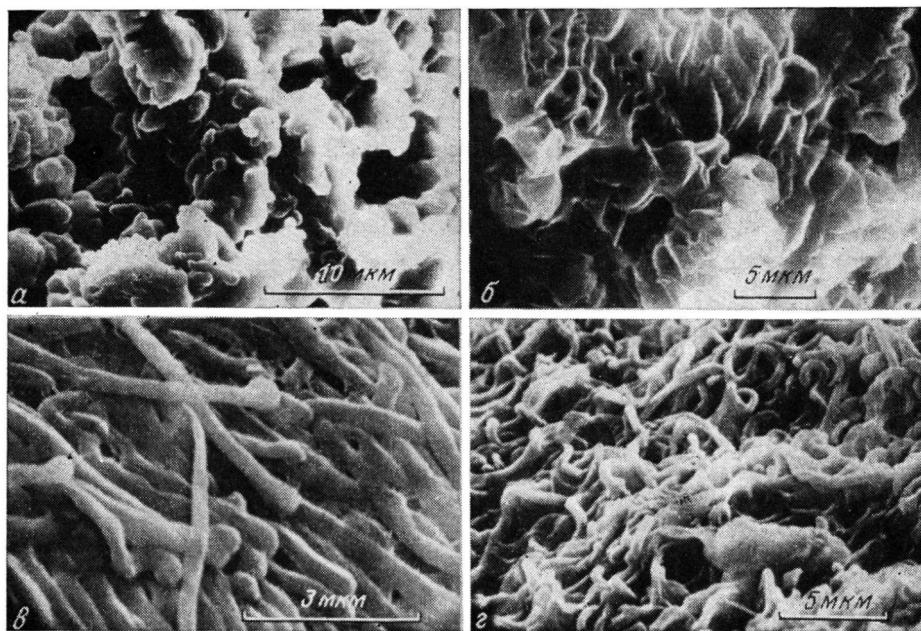


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии порошков ПЭ, полученного в присутствии катализитической системы на активированном угле (а), алюмосиликате (б), MgO^* (в) и MgO^{**} (г)

В качестве носителей для «классической» каталитической системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$ были выбраны активированный уголь, алюмосиликат и окись магния различной пористой структуры.

Характер структуры поверхности носителей был оценен методом сканирующей электронной микроскопии. На рис. 1 приведены соответствующие микрофотографии образцов. Методом рентгенографического анализа показано, что два образца окиси магния, использованные для приготовления нанесенных катализаторов, представляют собой поликристаллы со структурным типом решетки К5 (период решетки $a=4,26 \text{ \AA}$), что согласуется с литературными данными [7]. Однако дифрактограммы этих образцов различаются по величине ширины пика на его полувысоте l , т. е. по параметру спектра, связанному с размерами рассеивающих кристаллитов в образце поликристалла. Так, для MgO $l=0,011$, а для MgO^{**} $0,038 \text{ rad}$ (точность $\pm 0,001 \text{ rad}$). Чем меньше величина l , тем более крупные кристаллиты в образце и тем более узкое распределение их по размерам.

Из табл. 1 и рис. 1 видно, что выбранные носители различаются величиной удельной поверхности и характером структуры поверхности. Кинетические исследования полимеризации этилена показали (табл. 1),

Таблица 1

Некоторые характеристики и активность в полимеризации этилена
нанесенных катализаторов на основе системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$
(Условия полимеризации: $P_{\text{общ}}=4 \text{ ат}$, $T=70^\circ$, $c_{C_2H_4}=0,216 \text{ моль/л}$,
 100 мл н-гептана)

Образец полимера	Катализатор	Ti в на-веске катализатора, вес. %	S _{уд.} , м ² /г	Навеска катализатора, г	Навеска $Al(C_2H_5)_3$, г	Al/Ti, моль/моль	Выход ПЭ за 100 мин., кг/г Ti
ПЭ-1	$TiCl_4$	25,3	—	0,0049	0,0432	14,7	5,3
ПЭ-2	$TiCl_4$ – активиро-ванный уголь	4,9	435	0,0251	0,0104	3,6	11,3
ПЭ-3	$TiCl_4$ – алюмоси-ликат	3,7	218	0,0152	0,0102	7,6	16,4
ПЭ-4	$TiCl_4-MgO^{*}$	0,5	32	0,0101	0,0102	85,0	264,0
ПЭ-5	$TiCl_4-MgO^{**}$	0,15	5	0,0298	0,0103	97,0	400,0

* Носитель MgO приготовлен при термическом разложении при 700° гидроокиси магния, полученной осаждением 25%-ным водным раствором гидрата окиси аммония при 20° из 25%-ного водного раствора хлористого магния при объемном соотношении указанных растворов 1,0:1,5 соответственно.

** Носитель MgO приготовлен согласно ГОСТ-4526-67.

что, действительно, изученные нанесенные катализаторы значительно более активны в сравнении с классической системой без носителя.

С помощью сканирующего электронного микроскопа был оценен характер морфологии ПЭ, сформировавшейся непосредственно в процессе его синтеза (рис. 2).

При сравнительном анализе характера морфологии ПЭ и поверхности носителя катализатора было обнаружено, что если носитель не является кристаллическим (активированный уголь, алюмосиликат), то ПЭ не обладает какой-либо заметной структурированностью. При использовании носителя кристаллической структуры (окись магния) одновременно с ростом макромолекул ПЭ идет и их структурирование, образовавшийся полимер (рис. 2, в, г) обладает ярко выраженной фибриллярной структурой, причем фибриллы достаточно длинные и равномерные по толщине (длина достигает порядка 8–10, толщина 0,25–0,40 мкм). Для ПЭ-4, полученного на катализаторе, носитель которого представляет собой крупные кристаллы стержневидной формы (рис. 1, в), наблюдается некоторая тен-

денция к упорядочению самих фибрилл. Для ПЭ-5 полученного на носителе катализатора — поликристалле MgO с весьма дефектными кристаллитами (рис. 1, г), фибриллы укладываются хаотически. Образование довольно протяженных фибрилл связано с взаимодействием многих полимерных цепей, имеющих общую ориентацию. Для возникновения этих цепей на близком расстоянии друг к другу нужна достаточно протяженная последовательность активных центров роста на поверхности катализа-

Таблица 2

**Некоторые молекулярные характеристики образцов ПЭ и физико-механические показатели приготовленных из них пленок
(Режим приготовления пленок: 185°; уд. давление 90 кГ/см², нагрев 15 мин. при 185°, охлаждение 30 мин.)**

Свойства	ПЭ-1 (без носителя)	ПЭ-2 (активи- рованный уголь)	ПЭ-3 (алюмо- силикат)	ПЭ-4 (MgO *)	ПЭ-5 (MgO **)
$[\eta]^{135^\circ}$ декалин, дЛ/г	11,1	20,6	17,8	16,7	20,4
\bar{M}_w/\bar{M}_n	12,0	8	10	3	3
Количество двойных связей на 1000 С *	0,30	0,10	0,25	0,04	0,05
винильных, %	50	80	70	85	80
винилиденовых, %	30	20	24	15	20
транс-виниленовых, % **	20	Н. о	6	Н. о	Н. о
Количество CH ₃ -групп на 100 С *	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1
Температура плавления, °C (DSC-IB, Perkin – Elmer)	135	140	140	141	140
Разрушающее напряжение при растяжении σ_p , кГ/см ²	250	340	320	485	295

* ИК-спектроскопические исследования проводили согласно [8] по методу компенсации ИК-поглощения. В качестве компенсатора использовали ПЭ марки «Марлекс-50». Точность определения 2%.

** Н. о — не обнаружено.

тора. По-видимому, такие условия и создают крупные кристаллы окиси магния MgO*.

Практически совпадающие молекулярные характеристики исследуемых образцов ПЭ позволили провести сравнительное изучение механических свойств пленок, приготовленных в одинаковых условиях. Из табл. 2 видно, что наибольшей разрывной прочностью обладают пленки ПЭ-4. В настоящее время не вызывает сомнения тот факт, что кристаллизация полимеров при формировании пленок из расплава — сложный процесс, приводящий к образованию в зависимости от условий и предыстории образца качественно разнообразных надмолекулярных структур. Очевидно, что характер морфологии полученных пленок связан с характером морфологии исходных порошков ПЭ. Упорядоченная фибриллярная структура ПЭ-4 в сравнении с неупорядоченной структурой, например ПЭ-2 или ПЭ-5, более стабильна в выбранных условиях плавления. Фибриллы, видимые на рис. 2, в, г, «не расплавившиеся» полностью в условиях режима прессования, могут играть ту же роль, какую играют полимерные волокна, специально вводимые в расплав полимера для построения и регулирования формы и размера надмолекулярных структур в пленках ПЭ [9]. В этом смысле изученные нанесенные каталитические системы, в особенности на основе окиси магния, напоминают описанные нами ранее [1] с нерастворимым металлоорганическим компонентом, однако отличаются существенно более высокой активностью в процессе полимеризации этилена и при значительно меньшем абсолютном количестве TiCl₄ обеспечивают очень высокий выход полимера в расчете на грамм титана (табл. 1).

Таким образом, подбирая природу и кристалличность носителя катализитической системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$, можно достигать значительного (в 30–40 раз большего) выхода ПЭ в сравнении с теми же процессами на катализаторах без носителя и повышать прочностные показатели пленок ПЭ за счет формирования упорядоченной надмолекулярной структуры полимера в ходе его синтеза.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
23 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. Д. Ужинова, О. А. Палеев, Н. А. Платэ, Б. Г. Ричмонд*, Высокомолек. соед., A17, 1516, 1975.
2. *Hydrocarbon Processing*, 53, 1974, p. 2.
3. *Kunststoffe*, 1974, № 7, 383.
4. *А. А. Баулин, А. С. Семенова, Л. Г. Стефанович, А. В. Стafeев, Н. М. Чирков*. Высокомолек. соед., A16, 2688, 1974.
5. *А. А. Баулин, В. Н. Соколов, А. С. Семенова, Н. М. Чирков, Л. Ф. Шалаева*, Высокомолек. соед., A17, 46, 1975.
6. *А. А. Баулин, А. И. Лоскутов*, Авт. свид. 512792; Бюлл. изобретений, 1976, № 17, 20.
7. *Л. И. Миркин*, Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, под ред. Я. С. Уманского, Физматгиз, 1961, стр. 361, 494.
8. *J. Willbourn*, J. Polymer Sci., 34, 569, 1959.
9. *В. А. Каргин, Т. И. Соголова, В. М. Рубштейн*, Высокомолек. соед., A10, 2017, 1968.